

PROYECTO FIN DE CARRERA

Tratamiento superficial con plasma
atmosférico en uniones adhesivas híbridas
Al/HDPE y Al/PP

Ramón Sánchez García

1 Índice

2	ÍNDICE DE TABLAS	3
3	ÍNDICE DE FIGURAS	4
4	RESUMEN	5
5	ABSTRACT.....	7
6	OBJETIVOS.....	9
7	ADHESIÓN	10
	ENERGÍA LIBRE SUPERFICIAL Y TENSIÓN SUPERFICIAL	14
7.1	TRATAMIENTOS SUPERFICIALES	16
7.2	TRATAMIENTO SUPERFICIAL CON PLASMA ATMOSFÉRICO	19
7.2.1	<i>Plasma</i>	<i>19</i>
7.2.2	<i>Tecnología del plasma atmosférico</i>	<i>21</i>
7.2.3	<i>Trabajos en tratamientos superficiales con plasma</i>	<i>24</i>
7.3	ESTADÍSTICA	26
8	PARTE EXPERIMENTAL.....	30
8.1	SUSTRATOS.....	30
8.1.1	<i>Polipropileno.....</i>	<i>30</i>
8.1.2	<i>Polietileno</i>	<i>31</i>
8.1.3	<i>Aluminio.....</i>	<i>33</i>
8.2	ADHESIVOS.....	35
8.2.1	<i>Adhesivo epoxi.....</i>	<i>35</i>
8.2.2	<i>Adhesivo silano modificado</i>	<i>37</i>
8.3	MATERIAL Y EQUIPOS UTILIZADOS	41
8.4	TRATAMIENTO SUPERFICIAL CON PISTOLA DE PLASMA ATMOSFÉRICO DE PLASMATREAT GMBH	41
8.5	ENSAYOS MECÁNICOS.....	42
8.5.1	<i>Ensayos de tracción</i>	<i>42</i>
8.5.2	<i>Ensayos de cizalla</i>	<i>44</i>
9	RESULTADOS EXPERIMENTALES, CÁLCULO DE ERRORES Y DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS.....	46
9.1	ENSAYOS DE TRACCIÓN.....	46
9.2	ENSAYOS DE CIZALLA.....	56
9.3	POSIBLES FUENTES DE ERROR EN LOS ENSAYOS	58
10	CONCLUSIONES	60
11	BIBLIOGRAFÍA.....	61

2 ÍNDICE DE TABLAS

<i>Tabla 1: Valores críticos de G ($P=0,05$).</i>	29
<i>Tabla 2: Tipos de aleaciones de aluminio.</i>	35
<i>Tabla 3: Resultados de los ensayos de tracción pura para el PE con adhesivo Adekit H9940</i>	46
<i>Tabla 4: Resultados del ensayo de tracción pura para el PP con adhesivo Adekit H9940</i>	46
<i>Tabla 5: Resultados del ensayo control (sin tratamiento con plasma atmosférico) de tracción pura con adhesivo epoxi estructural Adekit H9940.....</i>	50
<i>Tabla 6: Resultados de los ensayos de tracción pura para el PE con adhesivo Terostat 9220 ...</i>	51
<i>Tabla 7: Valores de G para los ensayos de tracción Adekit H9940/ PE.....</i>	54
<i>Tabla 8: Valores de G para los ensayos de tracción Adekit H9940/ PP.....</i>	54
<i>Tabla 9: Valores de G para los ensayos de tracción Terostat 9220 / PE</i>	54
<i>Tabla 10: Resultados del ensayo de cizalla</i>	56
<i>Tabla 11 Resumen estadístico del ensayo de cizalla para el PE con adhesivo Terostat 9220.....</i>	56

3 ÍNDICE DE FIGURAS

<i>Figura 1: Modos de fractura en una unión adhesiva: (a) Fallo adhesivo en la intercara (b) Fallo cohesivo en el adhesivo (c) Fallo cohesivo en el sustrato.....</i>	<i>12</i>
<i>Figura 2: Relación entre ángulo de contacto y energía libre superficial</i>	<i>16</i>
<i>Figura 3: Mecanismo de pistola de plasma atmosférico de aire.....</i>	<i>21</i>
<i>Figura 4: Diferentes tipos de tacticidad</i>	<i>30</i>
<i>Figura 5: Distribución porcentual de los diferentes plásticos en la producción europea (2011) 32</i>	
<i>Figura 6: Diferentes configuraciones de polímero de silano modificado</i>	<i>38</i>
<i>Figura 7: Resumen estadístico del ensayo de tracción pura para el PE con adhesivo Adekit H9940</i>	<i>47</i>
<i>Figura 8: Resumen estadístico del ensayo de tracción pura para el PP con adhesivo Adekit H9940</i>	<i>47</i>
<i>Figura 9: Diagrama de Caja y Bigotes del ensayo de tracción pura para el PE con adhesivo Adekit H9940.....</i>	<i>48</i>
<i>Figura 10: Histograma del ensayo de tracción pura para el PE con adhesivo Adekit H9940.....</i>	<i>48</i>
<i>Figura 11: Diagrama de Caja y Bigotes del ensayo de tracción pura para el PP con adhesivo Adekit H9940.....</i>	<i>49</i>
<i>Figura 12: Histograma del ensayo de tracción pura para el PP con adhesivo Adekit H9940.....</i>	<i>49</i>
<i>Figura 13: Resumen estadístico del ensayo de tracción pura para el PP con adhesivo Terostat 9220.....</i>	<i>51</i>
<i>Figura 14: Diagrama de Caja y Bigotes del ensayo de tracción pura para el PE con adhesivo Terostat 9220</i>	<i>52</i>
<i>Figura 15: Histograma del ensayo de tracción pura para el PE con adhesivo Terostat 9220.....</i>	<i>52</i>
<i>Figura 16: Gráfico comparativo de diagramas de Caja y Bigotes de los diferentes ensayos realizados</i>	<i>53</i>
<i>Figura 17: Histograma del ensayo de cizalla para el PE con adhesivo Terostat 9220</i>	<i>57</i>
<i>Figura 18 : Diagrama de Caja y Bigotes del ensayo de cizalla para el PE con adhesivo Terostat 9220.....</i>	<i>57</i>

4 Resumen

Una de las vías de investigación que más interesan a la industria de la automoción y en la que se están empleando más medios es la utilización de adhesivos como medio de unión. Esto se debe a las muchas ventajas que tiene este tipo de unión frente a las uniones mecánicas convencionales, como en capacidad de realizar uniones con perfiles más complejos, manejo de herramientas más seguras para el operario, mejora de la apariencia final de la unión, resistencia a factores ambientales, pero, sobre todo, en cuestión de reducción de peso y mejora de las condiciones mecánicas de la unión, parámetros que están en constante revisión en el marco de dicha industria.

Dentro de esa línea de investigación se destaca la utilización de adhesivos en soluciones híbridas metal/plástico. Desde el comienzo de la industria automovilística ha surgido la necesidad de unir diferentes materiales y, en concreto, hoy en día, plásticos con metales. El desarrollo de nuevos materiales poliméricos con propiedades mecánicas y químicas extraordinarias durante la segunda mitad del siglo XX ha permitido a la industria, y en concreto, a la de la automoción, poder optimizar sus productos manteniendo las prestaciones mecánicas y abaratando los costes de producción. [1]

Gracias al avance de la industria de los adhesivos que se ha producido durante el siglo XX se ha llegado a la situación de poder realizar uniones adhesivas, virtualmente, con casi cualquier material. Una de las posibilidades son las uniones disimilares metal/polímero, las propiedades de adhesión de los diferentes metales y polímeros disponibles es múltiple y, en general, se puede realizar casi cualquier combinación con resultados aceptables (también dependiendo de las condiciones de trabajo de la unión) pero existe un tipo de plásticos, más concretamente los termoplásticos llamados poliolefinas, que presentan una capacidad de adhesión muy baja. La unión adhesiva en este tipo de material presenta muchas dificultades ya que este es un material excelentemente estable químicamente y con una microestructura que no favorece la adhesión. [2][3]

Para mejorar las capacidades de las poliolefinas, como el polietileno (PE) y el polipropileno (PP), de uso común y universal en toda la industria, y usados en el presente proyecto, se le pueden realizar tratamientos que modifiquen, química o físicamente, las propiedades del material sin afectar a las capacidades favorables de las que ya disponía. Uno de los múltiples tratamientos y que se ha venido desarrollando recientemente es el tratamiento de la superficie mediante plasma atmosférico. El tratamiento superficial por plasma atmosférico para la mejora de la adhesión en uniones híbridas entre aluminio (Al) y dos tipos de poliolefinas (PE y PP) va a ser el objeto de estudio del presente proyecto empleando para ello dos productos adhesivos diferentes como son el adhesivo con base de polímero de silano modificado mono-

compoonente, Terostat 9220, de la marca Henkel™ y el adhesivo estructural epoxi bi-componente, Adekit H9940 fabricado por la empresa Axson Technologies™. Este trabajo es consecuencia de un proyecto para la industria del automóvil. Los materiales y adhesivos empleados son los propuestos en dicho proyecto.

En este estudio se realizarán diferentes experimentos en los que se pondrán a prueba las capacidades mecánicas de las comentadas uniones híbridas Al/PE y Al/PP con los diferentes adhesivos contrastando resultados entre la unión con un simple tratamiento superficial de limpieza y lijado y la unión previamente sometida a un tratamiento superficial con plasma atmosférico y comparando los resultados finales entre ambos adhesivos.

Los resultados revelaron que las uniones sin más que los tratamientos de limpieza superficial estándar presentaron una pobre adhesión en todos los casos con rotura en la intercara adhesivo/plástico, por lo general, mientras que con el uso del tratamiento superficial con plasma atmosférico entre el silano modificado y el PE resultó en rotura cohesiva y buenos resultados de resistencia mecánica.

5 Abstract

Adhesive application for bonding solutions is one of the most interesting researching lines in the automotive industry in which has been invested more. It relies in the multiple advantages that this type of bonding demonstrates versus other traditional mechanical joints, as in its capability of application in more complex profiles, safer managing tools for the operators, final appearance improvement, endurance against environment factors, but, above all, in weight reduction and mechanical performance improvement, parameters which are being reviewed constantly in the industry.

Within this research branch, the adhesive technologies application in hybrid solutions – aluminum / plastic – could be highlighted. Since the beginning of the automotive industry the need to bond different materials between them has emerged, and more specifically, between plastics and metals. The new polymeric materials development with outstanding mechanical and chemical properties during the second half of the 20th century has enabled the industry, specially the automotive one, product optimization keeping the mechanical behaviour and lowering the production costs.

Thanks to the adhesives industry's advance occurred during 20th century it is possible to join – virtually – any material between them. One of the possible bonding solutions is the dissimilar joints between metal and polymers. The adhesion capabilities of the different metals and polymers is multiple and, generally, it can be achieved almost any joint combination with acceptable results – depending on the joint's work conditions – but there is a kind of plastics, more specifically the thermoplastics called polyolefins, which present very low adhesion capabilities. The adhesive bonding with this kind of material shows many difficulties due to its excellent chemical stability and a microstructure not favourable to adhesion.

In order to enhance the polyolefins' adhesion capabilities – as polyethylene (PE) and polypropylene (PP), commonly and universally used throughout the industry, and so in this study – they can be exposed to treatments that could modify the material properties, chemically and physically, without affecting the favourable capabilities already available. Among all the possible treatments highlights the recently developed air plasma surface treatment. The air plasma surface treatment to enhance adhesion in dissimilar joints between aluminium and two kinds of polyolefin – PE and PP – will be the main object of study of this paper work, applying to different adhesives, as mono-component silane-modified based polymer Terostat 9220 by Henkel™, and structural bi-component epoxy adhesive, Adekit H9940 by Axson Technologies™. This study has been developed due to an automotive industry project. All the materials and adhesives used were proposed in that project.

In this study different experiments will be performed in order to test the, before mentioned, hybrid joints' – Al / PE and Al / PP – mechanical properties with the presented adhesives contrasting results between the junction with a simple surface treatment cleaning and sanding and union previously subjected to an atmospheric plasma surface treatment and comparing the final results between the two adhesives.

The results revealed that the junctions with just the standard surface cleaning treatments showed poor adhesion in all cases with rupture at the adhesive / plastic interface, while applying the atmospheric air plasma surface treatment between the silane-modified and PE resulted in cohesive failure and good results of mechanical strength

6 Objetivos

Hoy en día no existen métodos que originen resultados adecuados para las uniones disimilares entre aluminio y poliolefinas.

Este estudio surge como continuación del estudio “Adhesión del polipropileno”, realizado como proyecto fin de carrera por Xabier Marquínez Valencia, Mayo 2010 con supervisión de Miguel Ángel Martínez Casanova que también supervisó el presente proyecto. En dicho proyecto se realiza un estudio de posibles alternativas para poder mejorar el comportamiento de estas uniones. [4]

El objetivo final del proyecto es el estudio comparativo empírico para comprobar la eficacia del tratamiento superficial por plasma atmosférico sobre polietileno de alta densidad (HDPE) y polipropileno (PP) para mejorar las propiedades de adhesión, y comprobar las propiedades mecánicas de las uniones de estos polímeros con aluminio utilizando dos tipos de adhesivo (silano modificado y epoxi).

Se realizarán dos tipos de ensayo:

- Tracción
- Cizalla

7 Adhesión

El fenómeno de la adhesión es aquel por el cual dos sustratos, ya sean iguales o de materiales diferentes, muestran resistencia a separarse mediante mecanismos físicos y químicos debido a un tercer material que se encuentra entre las superficies. Los materiales adheridos se llaman sustratos o adherentes y el material que los une se llama adhesivo. Este fenómeno ocurre entre las capas superficiales de los sustratos y el adhesivo, llamada capa límite. En el fenómeno de la adhesión intervienen múltiples mecanismos y existen varias teorías al respecto:

- Adsorción termodinámica, producida por las fuerzas de Van der Waals que se generan en las intercaras. En ella se explica que la energía superficial libre de las superficies intentará nivelarse, por lo que la superficie más polar tenderá a aproximarse a las zonas apolares de la otra. La variable tensión superficial juega un papel fundamental en esta teoría. Dentro de esta teoría se engloban otras muchas que intentan estudiar la influencia de la tensión superficial y su correcta medición como las teorías de Fowkes, la media geométrica, la media armónica de Wu, ácido-base o la de Ecuación de Estado.
- Unión química, producida por posibles enlaces covalentes, iónicos o puentes de hidrógeno formándose uniones muy resistentes a la separación.
- Difusión, las moléculas de la capa límite se pueden intercambiar entre sí, mezclándose y generando una unión. Se suele dar entre polímeros.
- Electrostática, cuando dos metales se ponen en contacto intercambian electrones entre sus bandas de valencia. Debido a que los adhesivos suelen ser compuestos poliméricos y, éstos, son aislantes eléctricos resulta difícil aplicar esta teoría.
- Bloqueo mecánico, la propia porosidad de las superficies favorece la unión. ya que los sustratos “se enganchan” debido a la *topografía* de las superficies, generando anclajes mecánicos.
- Capa de enlace débil, esta teoría postula que es posible que un fallo que, aparentemente, es adhesivo (se da en la intercara) puede ser en realidad cohesivo y que la rotura se ha generado en una capa débil de adhesivo en la intercara por lo que sería un fallo cohesivo. Esta teoría explica que las superficies limpias de contaminantes (como el óxido o la grasa) resultan en uniones más fuertes.

Todas estas teorías intentan dar sentido a las diferentes situaciones en las que se presenta adhesión entre sustratos de todo tipo pero el reto de los últimos años es conseguir una única teoría que permita medir la resistencia de cualquier unión adhesiva.

El uso de la unión adhesiva en la industria ha experimentado un desarrollo exponencial desde la segunda mitad del siglo XX, aunque esta tecnología se viene utilizando desde la Prehistoria (con el uso de adhesivos rústicos y primitivos de origen animal y vegetal). Este rápido desarrollo se debe a las múltiples ventajas descubiertas, principalmente, a raíz de la carrera tecnológica que se dio durante la Segunda Guerra Mundial.

Entre las múltiples ventajas se puede destacar:

- Ligereza de la unión.
- Aplicación sobre, virtualmente, cualquier material.
- Altas resistencias (dependiendo del adhesivo y las condiciones de trabajo).
- Aplicación sobre superficies con formas complejas y acceso a posiciones inviables de otra manera.
- Fácil aplicación, exigiendo poca formación para su uso.
- Mejora el acabado del producto ya que es fácilmente ocultable y ocupa poco espacio (ya que los espesores suelen ser muy pequeños en relación a las piezas).
- Los sustratos pueden ser muy delgados.
- No destructivo, es decir, no implica deformación o rotura alguna de los materiales a unir.
- Buenas resistencias a los factores ambientales y a la corrosión.
- Mejora la distribución de tensiones ya que las reparte de manera homogénea y sobre mayor superficie, rigidizando la unión.

Aunque cabe destacar algunas de sus desventajas:

- Pueden exigir tratamientos superficiales de los materiales.
- Dependiendo del adhesivo, un tiempo de curado largo, además de posibles condiciones ambientales específicas durante la aplicación.
- Las condiciones mecánicas y térmicas de trabajo son limitadas en muchos casos.
- Ya que no es posible predecir teóricamente la resistencia de una unión adhesiva, se exige realizar ensayos destructivos para diseñar correctamente la unión.

Teniendo en cuenta todos estos datos se entiende porque se ha desarrollado tanto esta tecnología pero, a pesar de toda la investigación que se lleva a cabo alrededor de este campo, existe una tara a la hora de su aplicación: no existe manera teórica de calcular la resistencia de tal unión. Para establecer la resistencia de una unión adhesiva se requiere el uso de ensayos destructivos y su posterior estudio.

Existen diferentes modos de fractura en una unión adhesiva:

- Fallo adhesivo: La rotura se genera en la intercara entre el adhesivo y uno de los adherentes. No quedan a penas restos de adhesivo sobre el adherente. Este modo de fractura no es deseable ya que indica mala adherencia entre sustrato y adhesivo.
- Fallo cohesivo en el adhesivo: La rotura se produce exclusivamente en el adhesivo dejando impregnados ambos sustratos. Este modo es el fallo buscado a la hora de dimensionar una unión adhesiva.
- Fallo cohesivo en el sustrato: La rotura se produce exclusivamente en el sustrato quedando intacta la unión. Este fallo no es recomendable indica un sobredimensionamiento en el diseño de la unión.

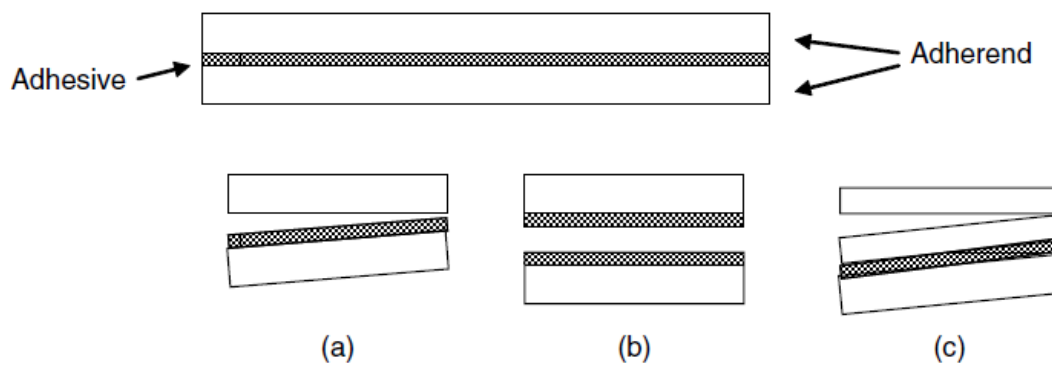


Figura 1: Modos de fractura en una unión adhesiva: (a) Fallo adhesivo en la intercara (b) Fallo cohesivo en el adhesivo (c) Fallo cohesivo en el sustrato

En fallos cohesivos se suele indicar el porcentaje de adhesivo impregnado en el sustrato ya que, a veces, no se trata de una rotura pura sino de un fallo mixto entre adhesivo y cohesivo.

En cualquier caso, el modo de fractura de una unión adhesiva no indica de manera definitiva la resistencia de la unión, ya que, en última instancia, lo que define la resistencia son las fuerzas aplicadas. Por ejemplo: una unión puede tener una rotura cohesiva pero soportar menos carga que una unión con fallo adhesivo en la intercara.

Condiciones para una buena unión adhesiva:

- Elección del adhesivo adecuado, en función de las condiciones de trabajo (esfuerzo mecánico), ambientales (temperatura, humedad y agentes químicos) y de los sustratos (composición, rugosidad, etc).
- Diseño de la unión óptima, teniendo en cuenta las exigencias mecánicas y las condiciones a las que se somete. Se tratará de maximizar el área de contacto y evitar esfuerzos de pelaje.

- Limpieza de las superficies de los sustratos, eliminando posibles restos de contaminantes como óxidos, aceites, grasas, humedad o cualquier otro elemento que genere capas de enlace débil.
- Humectabilidad. Es la capacidad de una fase líquida (o sólida viscosa) de desplazar una fase gaseosa (aire y otros gases presentes en las superficies) ocupando su lugar. Esta propiedad es primordial a la hora de producir una correcta unión ya que cuanto más se empapan los sustratos de adhesivo, aumentará la superficie de contacto aumentando las posibilidades de establecer fuerzas químicas entre ambos y también uniones físicas por bloqueo mecánico.

Energía libre superficial y tensión superficial.

Para maximizar la adherencia en una unión es fundamental que adhesivo y adherente aumenten al máximo la superficie de contacto entre ambos, aumentando, así, la probabilidad de generar más fuerzas de atracción (sean de naturaleza química, física o electrostática). Para este fin intervienen variables fundamentales como la rugosidad, humectabilidad, energía libre superficial y la tensión superficial. Todas ellas relacionadas con el fenómeno de que los sustratos y el adhesivo se acerquen íntimamente.

A la energía necesaria para separar en dos una masa de un material y generar dos superficies se le llama energía superficial. Se trata de un exceso de energía acumulado en la superficie ya que, si se considera el balance de energía de las fuerzas atractivas que afectan a una molécula del interior de dicho material, respecto a sus vecinas, se podría decir que es casi nulo, al estar rodeada por todos lados, mientras que si dicha molécula se encontrase en la superficie del material la fuerza resultante se dirige hacia el interior de la masa, generando una energía que mantiene la superficie. Debe entenderse el concepto de superficie como la intercara existente entre dos fases, inclusive si uno de ellos es el vacío.

Cuando el material está en estado líquido, a la energía que genera la superficie se le llama tensión superficial. Esta energía tiende a minimizarse de manera espontánea y es dependiente del área de la superficie. Cuando dos fases se ponen en contacto se produce un traspaso de energía y para equilibrarse la superficie modifica su forma (puede gracias a la movilidad de las moléculas en estado líquido) aumentándose o disminuyéndose en función de la energía superficial de la otra fase. La tensión superficial es muy dependiente de las condiciones termodinámicas, al aumentar la temperatura la tensión disminuye.

La rugosidad hace referencia a la forma del perfil de una superficie. Éstas pueden presentar una intercara homogénea, en la que las moléculas están dispuestas de forma ordenada y sin imperfecciones delimitando las fases perfectamente, generando una superficie lisa, o bien, pueden existir desviaciones verticales respecto al orden ideal produciendo una textura que implica mezcla de ambas fases. A escala microscópica todas las superficies presentan cierta rugosidad y por lo tanto la diferencia entre diferentes rugosidades hace referencia a la relación entre las desviaciones verticales y un perfil ideal. La rugosidad afecta a la adhesión en términos de penetración del adhesivo en el sustrato y de superficie de contacto. Cuanto más rugosos sea el sustrato el adhesivo podrá acceder a capas inferiores y penetrar bien en él además de que cuanto más rugoso sea el perfil de la superficie del sustrato aumenta la superficie expuesta.

La humectabilidad, o mojabilidad, es la capacidad de un sólido para que al entrar en contacto con un líquido, éste, se extienda, maximizando el área de contacto. Esta capacidad es fundamental para conseguir una buena adhesión.

Los conceptos de energía superficial, tensión superficial, rugosidad y humectabilidad juegan un papel primordial en el proceso de diseño de una unión adhesiva. Todos ellos hacen referencia a la capacidad de las superficies, que entran en juego en la adhesión (la del sustrato y la del adhesivo), de interrelacionarse. El objetivo es aumentar la afinidad, en la intercara, de ambas fases, es decir, que ambas superficies maximicen el área de contacto provocando así que las probabilidades de formación de enlaces y fuerzas de atracción aumenten. Existen múltiples metodologías para medir esta afinidad pero todas ellas implican la medición de la variable “ángulo de contacto”.

Teniendo en cuenta un sistema en el que una gota de líquido se posa sobre una superficie en un ambiente gaseoso y dejándose alcanzar el estado de equilibrio, el ángulo de contacto es el ángulo comprendido entre la tangente a la superficie de la gota (interfase líquido/gas) con origen en el punto de contacto de las tres fases (el borde de la base de la gota) y la recta formada por la superficie del sólido (interfase sólido/líquido). El ángulo de contacto es una variable utilizada para medir la tensión superficial que presenta la superficie entre dos líquidos o de líquido y gas, también sirve para medir la energía superficial de un sólido.

El método de medición de la tensión superficial varía en función de si el estudio versa sobre un líquido o un sólido.

Para la medición de tensión superficial de líquidos existen otras dos categorías: estática o dinámica.

Los métodos de medición de energía superficial estática más frecuentes son:

- Técnica del anillo du Nouy
- Técnica de la placa Wilhelmy
- Técnica gota rotatoria
- Técnica de la gota pendiente

Los métodos de edición de energía superficial dinámica más frecuente son:

- Técnica de la presión de burbuja
- Técnica del volumen de gota

Para la medida de la energía superficial de un sólido:

- Técnica de la gota sésil
- Técnica dinámica de Wilhelmy
- Método del líquido homólogo de Zisman

El ángulo de contacto es un indicador directo de la mojabilidad. Cuanto menor es el ángulo de contacto mayor será la mojabilidad. Si el valor del ángulo de contacto es mayor o igual a 90° se dice que no moja.

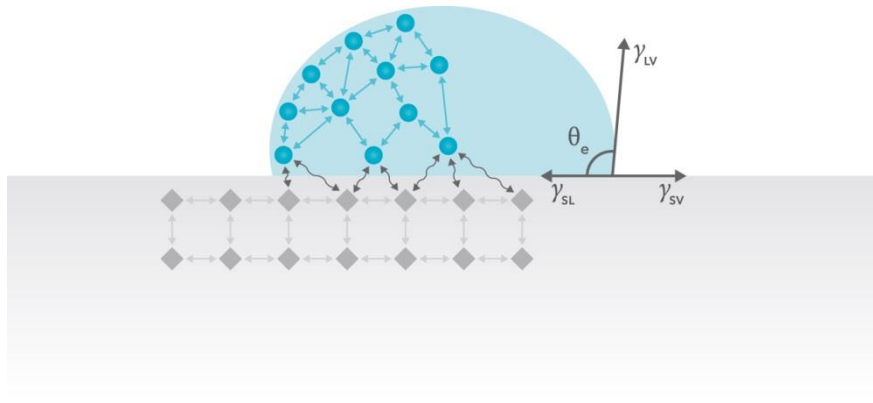


Figura 2: Relación entre ángulo de contacto y energía libre superficial

Con todo esto se puede concluir que, teniendo en cuenta la influencia de las variables de las que se habla anteriormente, para favorecer la adhesión se debe aumentar la rugosidad de los sustratos y disminuir la viscosidad del adhesivo con el fin de mejorar la penetración en la intercara; y se debe minimizar la tensión superficial del adhesivo en relación a la energía superficial del sustrato, que debe ser maximizada, con lo que se conseguirá una buena permeabilidad.

7.1 Tratamientos superficiales

La adhesión es un fenómeno que se produce fundamentalmente en la intercara entre dos superficies. La presencia de cualquier otra sustancia en cualquier cantidad (ya que el fenómeno de adhesión se produce a nivel molecular) en la intercara puede influir en detrimento del trabajo de las fuerzas de adhesión, por esto, es muy importante la correcta disposición de las superficies a unir. Estos agentes extraños pueden provocar una disminución en la energía superficial del sustrato generando una capa de enlace débil, esta capa puede llegar a tener un espesor de micras pero provocar un colapso total de la unión. Para obtener buenas características a la adhesión los sustratos deben ser sometidos a tratamientos superficiales, en función de sus características físicas y químicas, solicitaciones, condiciones ambientales, etc.

Los objetivos principales del tratamiento superficial son:

- La eliminación de sustancias presentes en la intercara que obstaculicen la íntima unión entre sustrato y adhesivo
- Aumentar la reactividad de la superficie creando grupos específicos que provoquen una adhesión intrínseca
- Mejorar la rugosidad superficial para aumentar la superficie expuesta y favorecer el bloqueo mecánico

Existen multitud de tratamientos superficiales pero se pueden englobar en:

○ Limpieza superficial.

El fin es eliminar de manera inocua para la superficie (sin modificarla ni química ni físicamente) cualquier rastro de contaminante ya sea, grasa, restos de otros materiales, trazas, óxidos, suciedad, polvo e incluso humedad. Existen diversos métodos de eliminar suciedad de la capa más superficial y su utilización depende de la naturaleza del sustrato. Entre los diferentes métodos podemos encontrar:

- Desengrasado en fase vapor con un disolvente orgánico que elimine todo rastro de grasas, ceras, aceites e incluso partículas libres del propio material o de otros. El vapor se condensa en la pieza y el líquido se deslaza por la superficie retirando la suciedad.
- Limpieza ultrasónica, en la que la pieza se introduce en una disolución y es sometida a ondas de alta frecuencia que eliminan posibles trazas inaccesibles para otros métodos más superficiales. Ofrece un acabado de calidad.
- Frotado superficial
- Inmersión en disolvente
- Aplicación en spray

Generalmente no se suele usar un solo método de limpieza superficial sino que suelen combinarse aplicados en serie y, en algunos casos, con repeticiones.

○ Abrasión mecánica.

El fin de la abrasión es modificar de manera física la intercara eliminando cualquier posible traza suelta sobre la superficie agentes extraños. Además de aumentar la rugosidad superficial favoreciendo la mojabilidad y la creación de un mayor número de enlaces de adhesión. Existen múltiples maneras y tecnologías de abrasión como el lijado (con todo tipo de granos) o el chorro de arena.

- Tratamiento químico.

Se trata de limpiar la superficie con un proceso químico. Pueden provocar cambios en la topografía de la superficie y mejora de las propiedades químicas del sustrato con vistas a una mejora en la adhesión. Exigen un control muy exhaustivo durante la aplicación y riesgos para la salud. Unos de los tratamientos químicos más típicos son con vapor de tricloroetileno, ácido crómico, o la oxidación, que no modifica la química de la superficie pero elimina capas de enlace débil.

- Primers.

El uso de primers se fundamenta en el hecho de añadir una capa intermedia entre el adhesivo y el sustrato para mejorar las condiciones adhesivas. En el caso de sustratos con baja energía superficial como las poliolefinas, crea una capa con mayor energía, aumenta la mojabilidad y más actividad química mejorando la adhesión intrínseca. En el caso de sustratos con alta energía superficial, como los metales, crea una protección contra posibles agentes contaminantes aumentando la durabilidad de la unión y flexibilizando el procesamiento de las piezas.

- Tratamiento con llama.

El tratamiento con llama consiste en someter al sustrato al contacto con una llama oxidante generada por combustión de un hidrocarburo gaseoso penetrando en las capas exteriores y constituyendo grupos funcionales oxigenados. Suele usarse para el tratamiento de poliolefinas y en piezas de espesor relativamente grande. Elimina contaminantes y activa químicamente la interfaz mejorando la unión. Es preciso controlar bien el tiempo de exposición, el dosado, el caudal y es fundamental no sobrepasar la temperatura de fusión del polímero.

- Tratamientos con plasma. Estos tratamientos se basan en la creación de plasma frío mediante la aplicación de energía eléctrica a un gas. Dentro de esta tecnología se pueden encontrar:

- Descarga corona.

Este método se usa en tratamientos superficiales de películas de polímero. En este caso se hace pasar la película por un electrodo recubierto con un material dieléctrico que es expuesto a un alto voltaje a frecuencia alta. El gas que se interponga entre el electrodo y la película se ioniza generándose plasma que incide en la superficie del sustrato.

- Plasma de baja presión.
En este caso el proceso se realiza en una cámara de vacío a muy bajas presiones e insertando un gas. Se consiguen los consumos energéticos más reducidos.
- Plasma atmosférico.
En este caso se insufla un gas o aire entre dos electrodos que generan un campo eléctrico que transforma el fluido en plasma y lo proyecta mediante una tobera sobre la superficie del sustrato tratado.

En el presente proyecto se centrará el estudio en el tratamiento con plasma y, en concreto, en el método del plasma atmosférico. [23][24][25][26]

7.2 Tratamiento superficial con plasma atmosférico

7.2.1 Plasma

El plasma es considerado el cuarto estado de la materia. Cuando a un gas se le proporciona energía suficiente sus partículas experimentan una excitación que permite liberar electrones con carga negativa y transformarse en iones con carga positiva. Se considera un estado de materia diferente porque sus características son diferentes a los otros tres estados. Presenta conductividad eléctrica, y es sensible a la influencia de campos electromagnéticos a largo alcance, tanto externos como los generados por el propio plasma. Esta última capacidad permite que las partículas presenten un comportamiento dinámico colectivo. Es importante también que si se considera un volumen suficientemente grande de plasma el balance total de las cargas eléctricas es aproximadamente neutro puesto que presentan el mismo número de iones y electrones. El plasma puede ser encontrado en dos estados fundamentales dependiendo de si se encuentra en equilibrio térmico o no, es decir, se puede diferenciar en plasmas térmicos y no-térmicos. Los llamados “plasmas fríos” pertenecen a esta última denominación. Otra variable que debe tenerse en cuenta a la hora de caracterizar un plasma es la densidad de electrones. Los plasmas abarcan un rango de densidades de electrones increíblemente amplio, pueden llegar desde 10^{30} electrones por centímetro cúbico (más que los presentes en los metales) hasta 1 electrón por centímetro cúbico, e incluso menores. Al igual que la densidad de electrones, las temperaturas que pueden presentar los plasmas también incluyen un rango muy amplio, desde los 0°C hasta 10^8 °C, e incluso mayores, como los que se dan en la magnetosfera de un púlsar.

El plasma es el estado de la materia más común del universo, éste se compone en un 99,9% de plasma. El plasma se encuentra en la naturaleza en muy diversos fenómenos, las estrellas, la ionosfera y la magnetosfera que rodean a la Tierra, los vientos solares y el espacio interestelar está compuesto por plasma. Las auroras boreales también se deben a la interacción de los vientos solares con las capas superiores de la atmosfera terrestre. En la troposfera, la capa atmosférica donde se desarrolla la vida, no se puede detectar plasma de forma natural, debido a su naturaleza, muy reactiva químicamente, excepto en los rayos eléctricos en los que el campo eléctrico generado entre las nubes y la tierra puede llegar a excitar las partículas del aire hasta el punto de ruptura dieléctrica generando plasma. Gracias a los avances científicos y tecnológicos también se puede encontrar plasma en los objetos cotidianos como en los tubos fluorescentes o en las pantallas de televisión.

La existencia del plasma fue intuida por el descubridor del electromagnetismo, Michael Faraday, quien investigó la posible existencia del cuarto estado de la materia, entre los años 1816 y 1819, pero no sería hasta el año 1879, en el que Sir William Croves descubriría el plasma en los *tubos de descarga*, quien lo llamó “materia radiante”. El tubo de descarga es un aparato inventado en 1857 por Werner von Siemens y es el precursor de los modernos sistemas de tratamiento superficial con plasma. Este aparato fue diseñado para obtener ozono mediante descargas de barrera dieléctrica, se introducía aire entre dos tubos coaxiales de vidrio separados por unos milímetros y se sometía a un campo eléctrico alterno con suficiente amplitud, entonces el gas era estimulado energéticamente hasta que se ionizaban las partículas formando plasma (aunque el inventor no era consciente de tal fenómeno), dentro del plasma las moléculas de oxígeno se ionizaban permitiendo la transformación en ozono. No fue hasta 1923 en el que, el químico, Irving Langmuir que estudió las oscilaciones características del *gas ionizado* dependiendo de la densidad de electrones y que denominó “oscilaciones de plasma”.

La tecnología del plasma atmosférico tiene su origen en las *descargas de barrera dieléctrica*. Este fenómeno se conoce desde el S.XIX. Cuando un gas es sometido a un campo eléctrico de alto voltaje, generado entre dos electrodos entre los que hay una capa de material dieléctrico, sufre una ionización de sus partículas provocando que éstas alcancen niveles de energía suficientes para desprender electrones, cuando se acumulan suficientes electrones en el cátodo (polo positivo) se produce una *microdescarga* de energía hacia el ánodo (polo negativo) en forma de un pequeño filamento luminoso. Este filamento está compuesto de plasma. [27][28][29][32]

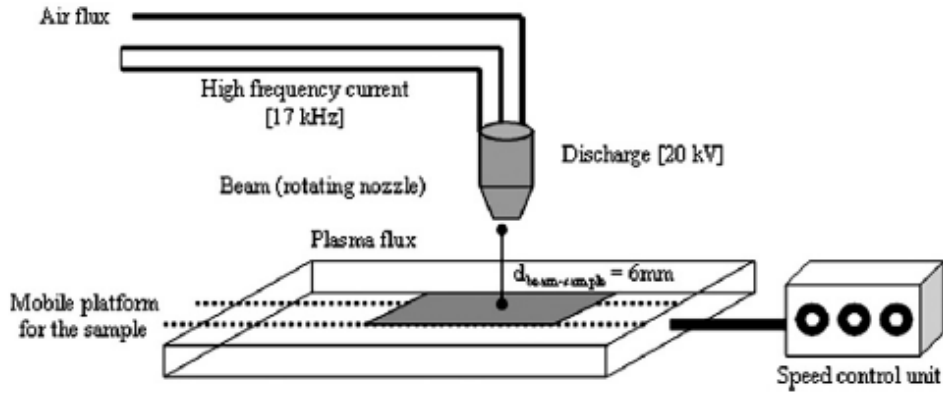


Figura 3: Mecanismo de pistola de plasma atmosférico de aire

En el caso del presente trabajo se utilizará una modalidad de plasma atmosférico llamado, pistola de plasma atmosférico de aire. En dicha modalidad se hace pasar un flujo de aire por la tobera; la tobera está sometida a una diferencia de potencial entre su carcasa exterior y un electrodo interior (separados por un aislante) por lo que se genera un campo eléctrico de alto voltaje y frecuencia que es atravesado por el flujo de aire generándose un chorro de plasma que es expulsado al exterior de la tobera sin carga impactando sobre el material a tratar. También se dispone de una unidad de control que produce movimiento controlado de las especies a una velocidad constante bajo el chorro de plasma.

7.2.2 Tecnología del plasma atmosférico

La tecnología del plasma se ha ido desarrollando desde principios del siglo XX pero, hasta la década de los ochenta, no se desarrolló su aplicación para tratamientos superficiales con el fin de mejorar la adhesión.

Cuando el plasma interactúa con un sólido se producen múltiples fenómenos que modifican las características de ambos estados. El plasma descarga energía sobre el sólido y éste absorbe iones, electrones y radicales libres que modifican la estructura del material. La particularidad que tiene el tratamiento con plasma es que dichos fenómenos y reacciones se producen en las capas más superficiales del sólido (desde 100 angstroms hasta micrómetros) sin modificar las propiedades intrínsecas del sustrato.

Esta tecnología es especialmente valiosa para la promoción de la adhesión en los polímeros. Los polímeros constan de unas características superiores a la mayoría de materiales comerciales, sobre todo en cuanto a la relación resistencia/peso, su resistencia a la corrosión química, su relativamente bajo precio y facilidad de producción, pero sus propiedades superficiales los hacen malos candidatos para la

adhesión. Tienen muy baja energía superficial, baja humectabilidad, mala reactividad química (de ahí su resistencia a la corrosión) y suelen presentar contaminantes superficiales como aceites, grasas, e incluso ciertas sustancias que recubren la superficie producidas por el propio material. Por estas razones los polímeros deben ser sufrir una transformación de sus características y los tratamientos con plasma y, en concreto, con plasma atmosférico es ideal para tal fin debido a sus mecanismos.

En primer lugar el plasma limpia la superficie de cualquier contaminante, traza o incluso película protectora presente. Esta abrasión de la superficie se debe al choque de las partículas del plasma que inciden en la superficie con una alta energía cinética y chocan con los elementos presentes en la superficie transmitiéndoles dicha energía lo que produce que se desprendan. Si el proceso de tratamiento con plasma atmosférico se diseña correctamente se pueden obtener una calidad óptima de limpieza.

En segundo lugar se produce una activación de la superficie. Las partículas inestables y de alta energía que inciden en el material reaccionan con las cadenas poliméricas produciendo rupturas de enlaces e insertando grupos funcionales e iones, esto supone la activación química de la superficie favoreciendo la unión química por enlaces covalentes e iónicos. En este caso se introduce aire por lo que se excitan las partículas de oxígeno y nitrógeno, éstos se favorecen la formación de grupos hidroxilos y nitrilos en las cadenas del polímero mejorando sustancialmente la energía superficial puesto que aumentan la polaridad de las moléculas superficiales.

Y en tercer lugar, debido al carácter abrasivo de este tratamiento, producido por las partículas de alta energía, se aumenta la rugosidad de la superficie. Este fenómeno es llamado *sputtering* y se trata de una transferencia de momento, en este fenómeno la energía cinética de las partículas del plasma se transfiere a las moléculas superficiales del sustrato generando rupturas y despegue de material.

Otro fenómeno que se produce, según la tecnología y el tipo de gas insuflado, es la imprimación de un promotor de la adhesión que recubre el sustrato de manera homogénea. Este fenómeno se produce sólo si se diseña el tratamiento a priori y exige la alimentación con el tipo de gas adecuado para tal fin. El gas introducido sufre un proceso de polimerización por plasma y es proyectado sobre la superficie del sustrato. Este proceso se puede realizar sobre cualquier tipo de material y estado superficial.

El tratamiento por plasma atmosférico está ganando ventaja, a nivel industrial, debido a polivalencia, relativamente bajo coste, respeto al medio ambiente y sus excelentes resultados con respecto a otras tecnologías de tratamiento superficial y otros tipos de tratamiento superficial con plasma como el plasma de baja presión, también llamado, en cámara de vacío, o la descarga corona.

En comparación con el plasma de baja presión se puede destacar la eliminación de la cámara de vacío en el proceso ya que el plasma se genera a presión ambiental lo que

lo hace ideal para su implantación en cadenas de producción, ocupando poco espacio y permitiendo la posibilidad de tratar piezas de cualquier tamaño y forma sin problemas; además el tratamiento se realiza en zonas localizadas, pudiendo controlar el proceso, mientras que en los sistemas con cámara de vacío se trata toda la superficie expuesta al gas de la cámara.

También se pueden destacar múltiples ventajas con respecto al sistema de descarga corona. En primer lugar el sustrato tratado actúa de toma de tierra de la carga transportada por el plasma pero no se somete a potencial. En segundo lugar la descarga corona solo es aplicable en sustratos en forma de película o de pequeño grosor debido a las limitaciones de su diseño mientras que el plasma atmosférico es aplicable en cualquier tipo de pieza y material. Además, el proceso, es mucho más homogénea y reproducible que la descarga corona que presenta desviaciones y heterogeneidad, además de posible tratamiento indeseado de la superficie opuesta. Y por último se consigue mayor activación superficial mediante plasma atmosférico y mayor durabilidad de los efectos pudiendo almacenarse las piezas durante periodos más largos después de ser tratadas.

Con todo esto puede deducirse que el tratamiento de plasma atmosférico es el ideal para cualquier tipo de situación y supone el futuro industrial en tecnología del tratamiento superficial y, de manera directa, en tecnología de la adhesión.

El tratamiento superficial de plasma atmosférico puede verse aplicado en una larga lista de industrias y tecnologías, siendo los principales:

- Industria automovilística.
- Industria aeronáutica
- Industria naval
- Electrónica
- Packaging
- Industria textil
- Industria del menaje del hogar
- Industria biosanitaria

[30][31]

7.2.3 Trabajos en tratamientos superficiales con plasma

La aplicación de la tecnología de plasma atmosférico para el tratamiento superficial en polímeros para mejorar las capacidades de adhesión de los mismos ha experimentado un desarrollo exponencial desde sus primeras aplicaciones experimentales debido al creciente interés por sus múltiples aplicaciones para la industria. A continuación se exponen unos cuantos ejemplos:

- M. J. Shenton et al. investigaron la capacidad del tratamiento por plasma atmosférico para mejorar las propiedades de adhesión del polipropileno de baja densidad (LDPP) y del polietileno tereftalato (PET). En dicho estudio se sometió a dichos plásticos a una zona de exposición al flujo más alejado para evitar efectos térmicos sobre los sustratos resultando un aumento de la adhesión en un factor de entre dos y diez. Comprobaron también que un mayor tiempo de exposición al plasma atmosférico no supone una gran diferencia en las propiedades mientras que sometiéndolo a plasma en el vacío sí que supone un cambio significativo. [33]
- L. O'Neill et al. estudiaron una nueva vía para la mejora de la adhesión combinando el efecto del plasma atmosférico a chorro con un primer líquido en fase aerosol para su aplicación sobre diferentes sustratos plásticos y metálicos. Los ensayos mecánicos posteriores demostraron que la adhesión con silicona de los diferentes sustratos aumentaba en varios órdenes de magnitud. [34]
- N. Encinas et al. Enfocaron su estudio sobre la manera de mejorar la capacidad de adhesión de sustratos con baja energía superficial, como el polipropileno, con adhesivos de poliuretano. Realizaron varias pruebas de tratamientos superficiales por abrasión con papel de lija, aplicación de primer químico y de plasma atmosférico. Tras estudios de humectabilidad por ángulo de contacto, estudios de los cambios químicos superficiales por espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS), difracción electrónica de rayos X (EDX), espectrofotómetro ATR por FTIR y estudios morfológicos mediante escaneado con microscopio electrónico (SEM) se concluye la superioridad de eficiencia del plasma atmosférico sobre los otros tratamientos superficiales. [35]
- A. B. Gil'man estudió las propiedades especiales del tratamiento mediante plasma frío y sus posibles aplicaciones. En dicho estudio se demuestra la eficacia para mejorar la adhesión en multitud de polímeros utilizados en varios campos de la tecnología, incluida la producción de membranas para propósitos biológicos y médicos.[36]
- M. Noeske et al. Estudiaron la influencia del tratamiento con plasma atmosférico sobre 5 diferentes polímeros (PET, PA6, PVDF, HDPE y PP) en uniones adhesivas.

En él se realizaron ensayos mediante XPS, AFM y de ángulo de contacto por los que se determinaron como parámetros más influyentes la distancia entre la boquilla de la pistola y el sustrato, y el tiempo de exposición. [37]

7.3 Estadística

Para el estudio y análisis de los datos obtenidos durante los ensayos se utilizarán diferentes métodos e indicadores estadísticos.

Media aritmética: Se define como la suma de todos los valores de la distribución dividida por el número total de datos. En el caso de que la variable presente valores anormalmente extremos, éstos pueden distorsionar la media aritmética, haciéndola incluso poco representativa. La fórmula utilizada es la siguiente:

$$\bar{X} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^k x_i n_i$$

Siendo x_i los valores de la variable o las marcas de clase, y siendo n_i las frecuencias absolutas.

Mediana: Se define como mediana el valor de la distribución que deja a su izquierda y a su derecha la misma frecuencia de observaciones, es decir, el valor de la variable que ocupa el lugar central, supuesto un número impar de datos. Si el número de datos fuese par puede decirse que hay dos valores medianos, y se toma como mediana la media aritmética entre ellos.

Moda: La moda es el valor de la variable que más veces se repite, y en consecuencia, en una distribución de frecuencias, es el valor de la variable que viene afectada por la máxima frecuencia de la distribución.

Estos tres indicadores son los llamados medidas de posición que ayudan a sintetizar el comportamiento de una distribución de datos.

Por otro lado están las medidas de dispersión, éstas indican lo representativas que son las medidas de posición, es decir, lo ajustadas que son las medidas de posición para poder ser indicadores fiables para sintetizar la información que reflejan sobre una distribución de valores. En este caso es fundamental la distancia entre los valores y las medidas, dato que ayuda a medir la dispersión de los mismos respecto a las medidas de posición. Entre las medidas de dispersión absolutas no referentes a promedios están el rango o diferencia entre el mayor valor y el menor valor de una distribución y el recorrido intercuartílico o diferencia existente entre el tercer cuartil y el primero. Entre las medidas de dispersión absolutas referentes a promedios se encuentran la varianza y la desviación típica. Estas medidas de dispersión involucran a los promedios y permiten medir el error que se comete utilizando el promedio en cuestión como resumen de los datos.

Varianza, desviación típica: De todas las medidas de dispersión absolutas respecto a la media aritmética, la varianza y su raíz cuadrada (la desviación típica), son las más importantes. Si en vez de considerar los valores absolutos de las desviaciones respecto del promedio consideramos sus cuadrados, surge una nueva medida de dispersión denominada varianza y que se define como la media aritmética de los cuadrados de las desviaciones de los valores de la variable a la media aritmética. Se define mediante la expresión:

$$\sigma^2 = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^k (x_j - \bar{x})^2 n_i$$

Las desviaciones medias vienen expresadas en las mismas unidades de medida que la distribución, la varianza, no, ya que vendrá dada en las unidades correspondientes, pero elevadas al cuadrado. Esto dificulta su interpretación y hace necesario definir la desviación típica o desviación estándar. La desviación típica es la raíz cuadrada, con signo positivo, de la varianza, con lo que su expresión será:

$$\sigma = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^k (x_j - \bar{x})^2 n_i}$$

Al ser la raíz cuadrada de la varianza, vendrá expresada en las mismas unidades de medida que la distribución, lo cual la hace más apta como medida de dispersión.

Por último, las medidas de forma de una distribución, éstas se basan en su representación gráfica, sin llegar a realizar la misma. Las medidas de forma se clasifican en medidas de asimetría y medidas de curtosis o apuntamiento. Las medidas de asimetría tienen como finalidad la de elaborar un indicador que permita establecer el grado de simetría (o asimetría) que presenta una distribución, sin necesidad de llevar a cabo su representación gráfica. Suponiendo que se representa gráficamente una distribución de frecuencias. Si se traza una perpendicular al eje de abscisas por \bar{x} y se toma esta perpendicular como eje de simetría, se dice que una distribución es simétrica si existe el mismo número de valores a ambos lados de dicho eje, equidistantes de \bar{x} dos a dos y tales que cada par de valores equidistantes a \bar{x} tengan la misma frecuencia. En caso contrario, las distribuciones serán asimétricas. Las medidas de curtosis estudian la distribución de frecuencias en la zona central de la misma. La mayor o menor concentración de frecuencias alrededor de la media y en la zona central de la distribución dará lugar a una distribución más o menos apuntada. Por esta razón a las medidas de curtosis se les llama también de apuntamiento o concentración central. Para estudiar la curtosis de una distribución es necesario definir previamente una distribución tipo, que se va a tomar como modelo de referencia. Esta distribución es la Normal, que corresponde a fenómenos muy corrientes en la naturaleza, y cuya representación gráfica es una campana de Gauss. Tomando la normal como referencia, se dice que una distribución puede ser más apuntada que la

normal (leptocúrtica) o menos apuntada (platicúrtica). A la distribución normal, desde el punto de vista de la curtosis, se le llama mesocúrtica. Con la curtosis se estudia la deformación vertical de una distribución.

Siendo estos métodos cuantitativos básicos y plenamente usados en la estadística, pueden no ser representativos si la distribución de las frecuencias no se ajusta a la Normal o mantiene cierta simetría. Por esto se utilizarán métodos gráficos para realizar un análisis estadístico más completo de los datos y su estructura. En este caso se utilizarán el histograma de frecuencias y el gráfico de caja y bigotes.

Histograma: es una representación visual de los datos en la que pueden observarse más fácilmente tres propiedades esenciales de una distribución como son: forma, tendencia central o acumulación y dispersión o variabilidad. En él se muestran las frecuencias de cada valor en forma de barras verticales o columnas, estando éstas ordenadas cuantitativamente en el eje de abscisas. Mediante este tipo de gráfico se despliega visualmente la distribución de una variable y su forma, ayuda a determinar la media, la desviación estándar, los coeficientes de asimetría y apuntamiento y otras medidas estadísticas de una distribución y muestra a qué tipo de distribución matemática se asemeja mejor la distribución de datos empíricos para poder analizar, e incluso predecir, el comportamiento de dicha variable.

Gráfico de caja y bigotes: El gráfico de caja y bigotes permite analizar y resumir un conjunto de datos. Permite estudiar la simetría de los datos, detectar valores atípicos y vislumbrar un ajuste de los datos a una distribución de frecuencias determinada. El gráfico de caja y bigotes divide los datos en cuatro áreas de igual frecuencia, una caja central dividida en dos áreas por una línea vertical y otras dos áreas representadas por dos segmentos horizontales (bigotes) que parten del entro de cada lado vertical de la caja. La caja central encierra el 50 por ciento de los datos. El sistema dibuja la mediana como una línea vertical en el interior de la caja. Si esta línea está en el centro de la caja no hay asimetría en la variable. Los lados verticales de la caja están situados en los cuartiles inferior y superior de la variable. Partiendo del centro de cada lado vertical de la caja se dibujan los dos bigotes, uno hacia la izquierda y el otro hacia la derecha. El bigote de la izquierda tiene un extremo en el primer cuartil Q_1 , y el otro en el valor dado por el primer cuartil menos 1,5 veces el rango intercuartílico, esto es, $Q_1 - 1,5 \times (Q_3 - Q_1)$. El bigote de la derecha tiene un extremo en el tercer cuartil Q_3 y el otro en el valor dado por el tercer cuartil más 1,5 veces el rango intercuartílico, esto es, $Q_3 + 1,5 \times (Q_3 - Q_1)$. El sistema considera valores atípicos (outliers) los que se encuentren a la izquierda del bigote izquierdo y a la derecha del bigote derecho. El sistema separa estos datos del resto y los representa mediante puntos alineados con la línea horizontal central para que sean fáciles de detectar. En el interior de la caja central se representa la media con un signo más.

Para poder descartar valores anómalos, aparte de usar el gráfico de caja y bigotes, se utilizará un contraste de bondad de ajuste llamado contraste de Grubbs. Se utiliza este contraste ya que es especialmente indicado para muestras pequeñas, como es el caso de este proyecto. El contraste de Grubbs compara la desviación entre el valor sospechoso y la media muestral, con la desviación estándar de la muestra.

Para usar el contraste de Grubbs para un valor anómalo, se calcula el estadístico G:

$$G = \frac{|valor\ sospechoso - \bar{x}|}{s}$$

El valor de la desviación estándar s se calcula incluyendo el valor sospechoso. Este contraste supone que la población es normal; así pues, debido a esto se debe incluir un análisis de la normalidad en nuestro estudio. Los valores críticos que se dan de G para $P = 0,05$ se encuentran en la siguiente tabla 1, que se presenta a continuación.

Tamaños de muestra	Valor crítico
3	1,155
4	1,481
5	1,715
6	1,887
7	2,020
8	2,126
9	2,215
10	2,290

Tabla 1: Valores críticos de G ($P=0,05$).

Si el valor de G calculado supera al valor crítico, se rechaza la hipótesis de que el dato sospechoso no es anómalo. Es importante tener en cuenta que para un nivel de significación del 5% hay todavía un 5% de riesgo, o 1 de cada 20, de rechazar incorrectamente el valor sospechoso. Esto puede tener un efecto considerable a la hora de estimar la precisión de un experimento.

8 Parte Experimental

8.1 Sustratos.

8.1.1 Polipropileno

El polipropileno es un polímero termoplástico de extendido uso industrial debido a sus características propiedades. Se trata de una poliolefina o polialqueno, es decir, una cadena lineal formada por monómeros de propileno unidos por el doble enlace por lo que quedan grupos metilo a los lados de la cadena. Debido a que la posición de esos grupos metilo con respecto a la cadena y a los adjuntos puede variar se introduce la variable de la tacticidad que puede cambiar las propiedades del polímero. En el caso del PP se dan tres posibles estructuras: atáctica, isotáctica y sindiotáctica. El atáctico no presenta un orden determinado por lo que forma un plástico amorfo y gomoso. El sindiotáctico presenta los grupos metilo de manera alternada a un lado y otro de la cadena lo que le confiere mayor cristalinidad que el atáctico(...). Y, por último, el isotáctico que presenta todos los grupos metilo a un lado de la cadena polimérica. Éste es el más utilizado a nivel industrial porque es el más cristalino y estable de todos. Su densidad varía entre 0,90 y 0,93 g/cm³ lo que clasifica como uno de los plásticos menos densos existentes. Es más rígido que la mayoría de los termoplásticos, tiene buena recuperación elástica y soporta altas temperaturas debido a que su temperatura de fusión es muy alta (176 °C). Químicamente es muy poco reactivo debido a su naturaleza apolar, absorbe muy poca humedad y es muy resistente a la corrosión, pero presenta degradación frente a los rayos UV por lo que, generalmente, se mezclan aditivos que mejoran la resistencia a la degradación por luz solar, las propiedades mecánicas y químicas. [5] [6]

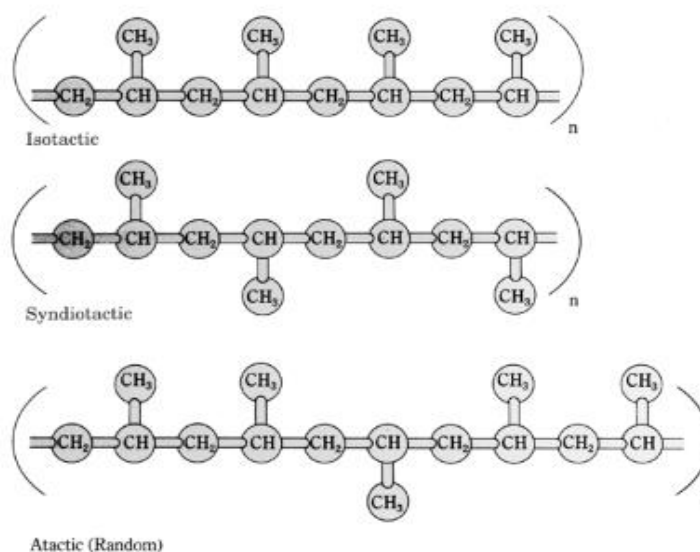


Figura 4: Diferentes tipos de tacticidad

También puede encontrarse en forma de copolímero, es decir, mezclado con otros polímeros o incluso con PP de diferente tacticidad, con el objetivo de mejorar sus características.

La historia del desarrollo de la polimerización para la obtención de polipropileno es controvertida. En los años 50 del siglo XX existían varias vías de investigación para obtener polímeros cristalinos del propileno y etileno, que eran dos gases resultantes en la descomposición de petróleo en las refinerías. Esos grupos de investigación no tenían constancia de la existencia de los demás. El problema de la obtención de poliolefinas con estructuras cristalinas era que la reacción solamente se conseguía producir a altas presiones (más de 1500 atmósferas) por lo que la vía de investigación incidía en la búsqueda de catalizadores que permitieran esa reacción a presiones más bajas. En 1983 un tribunal norteamericano dictaminó a favor de J.P. Hogan y R. L. Banks por sus investigaciones para Phillips Petroleum Company durante el año 1951. Durante muchos años, antes de la sentencia, la autoría de la patente fue achacada a Karl Ziegler y Giulio Natta quienes fueron galardonados, en 1963, con el premio Nobel por sus estudios. [7]

8.1.2 Polietileno

El polietileno pertenece a la familia de las poliolefinas y es termoplástico. Consiste en una cadena larga de formada con moléculas de etileno. Se trata de la poliolefina más sencilla de todas consistente en monómeros CH₂.

Dependiendo del proceso de cristalización utilizado existen varios tipos de PE ya que se pueden obtener diferentes propiedades físicas. Entre ellos se encuentran el polietileno de alta densidad (HDPE), el polietileno de baja densidad (LDPE), el polietileno de mediana densidad (MDPE), el polietileno lineal de baja densidad (LLDPE) o el polietileno de alto peso molecular (HMWPE), y otras muchas clases menos comunes como el polietileno de peso molecular ultra-alto (UHMWPE), o el polietileno de muy baja densidad (VLDPE). [6]

El descubrimiento del PE tiene su origen en un accidente experimental. La primera vez que se sintetizó fue en 1898 cuando en un experimento, llevado a cabo por el químico alemán Hans Von Pechmann, en el que se estaba calentado diazometano, apareció como residuo una sustancia blanca y ceruminosa. Unos coetáneos del químico dilucidaron más tarde que esa sustancia contenía largas cadenas de -CH₂- . Pero la primera sintetización del PE, a nivel industrial, fue llevada a cabo en el año 1933 por los científicos de la compañía británica Imperial Chemical Industries (ICI) Eric Fawcett y Reginald Gibson quienes experimentando con una mezcla de etileno y benzaldehído sometida a altísimas presiones (1900 atmósferas) y calentándola (170°C) obtuvieron el

sólido ceruminoso y blanquecino. Los sucesivos intentos de repetir el experimento resultaron siempre en explosiones por lo que la investigación se abandonó durante un tiempo hasta que, en diciembre, de ese mismo año los colegas de Fawcett y Gibson, Michael Perrin y John Paton decidieron proseguir con la investigación. Después de muchos experimentos fallidos (con explosiones como consecuencia) con etileno aislado y después de otro fallo casual en las condiciones (una fuga de oxígeno) se volvió a conseguir PE, en 1937. Una vez conocidas las causas de la polimerización del etileno se comenzó a producir en grandes cantidades y se descubrieron sus altas capacidades como aislante eléctrico. Debido al inminente estallido de la guerra, enseguida se encontró una utilidad militar: aislante eléctrico para el cableado del recientemente inventado sistema de radar. Por la importancia táctica de su uso en acciones militares el PE fue mantenido en secreto hasta después de la guerra que se comenzó su comercialización. El desarrollo industrial del PE corrió peligro ya que las condiciones para su fabricación eran muy extremas y caras hasta que en la década de los 50 se desarrollaron los catalizadores Zielger-Natta que permitían la polimerización en condiciones normales y el control sobre la estructura final del polímero, esto abrió nuevas vías en el desarrollo de diferentes tipos de PE (ya mencionados anteriormente). [8][9]

Más adelante se descubrieron nuevas propiedades del PE que lo convertían en un material muy valioso debido a su altas capacidades y su facilidad para su fabricación. Además controlando las condiciones de fabricación se puede obtener PE con las más diversas propiedades lo que lo transforma en uno de los termoplásticos más versátiles para la industria.

Como antes se comentaba existen diferentes variedades de PE en función de sus propiedades pero en este trabajo se centrará la atención en los más utilizados (basándose en la producción europea de PE -PLASTICEUROPE.ORG-), y pertenecientes al llamado *big five*, que son el LLDPE y el LDPE (17% del total de la producción de plásticos) y el HDPE (12%). [10]

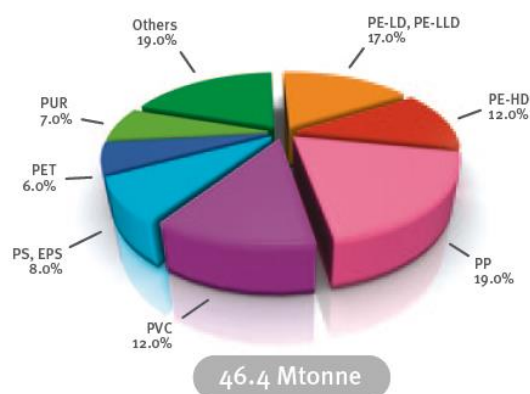


Figura 5: Distribución porcentual de los diferentes plásticos en la producción europea (2011)

El PE de baja densidad tiene un aspecto ceruminoso y translúcido y estructura cristalina en su mayor parte. Su producción es muy barata y asequible, puede ser sometido a multitud de procesos de fabricación industrial de manera fácil y es completamente reciclable. Es muy resistente a las condiciones ambientales ya que no se disuelve frente a compuestos polares (como el agua) debido a su carácter apolar, por esta misma razón es también resistente a muchas sustancias químicas como a disoluciones ácidas, alcalinas y alcoholes, sin embargo, es bastante permeable frente a hidrocarburos alifáticos, aromáticos y halogenados, y a algunos tipos de aceites.

Su densidad varía entre los 0,917 y los 0,930 g/cm³. Presenta una resistencia a tracción de entre 0,2 y 0,4 MPa. Y una altísima resiliencia lo que significa que tiene una alta resistencia a impactos. [6]

Debido a sus facultades excepcionales para la industria el PE de baja densidad (en sus dos modalidades: LLDPE y LDPE) tiene innumerables aplicaciones como envasado de alimentos (botellas, bolsas, envoltorios, y embalaje de todo tipo) ya que conserva muy bien contra el factor ambiental, juguetes, bolsas, tanques de almacenamiento, tuberías y como aislante eléctrico. [10]

8.1.3 Aluminio

El aluminio es el decimotercer elemento de la tabla periódica y tiene una masa atómica de 26,98154 g/mol. Su punto de fusión es de 660,2°C, bajo en comparación con otros metales. Presenta una estructura cristalina cúbica centrada en las caras, una densidad de 2,6898 g/cm³ y un módulo de elasticidad de 68,3 GPa. Tiene muy buena conductividad eléctrica y térmica, es maleable, dúctil y fácilmente fundible. Es resistente a la corrosión gracias al efecto de la pasivación, por el cual, se forma una capa de óxido en la superficie que impide que continúe la corrosión del elemento en capas internas. Es completamente impermeable, incluso en láminas finas, no es tóxico y no desprende ni olor, ni sabor, haciéndolo muy interesante para conservación y envasado de alimentos. [11]

Sus cualidades son tan interesantes para la industria que es el segundo metal más utilizado, después del hierro. Además puede ser reutilizado por completo e interminablemente sin reducción de sus cualidades. Este factor lo hace muy atractivo para la industria en su esfuerzo por disminuir el impacto ambiental y se han alcanzado tales niveles de reciclaje que, por ejemplo, una lata de aluminio desechada en la basura puede volver a ser utilizada por el mismo usuario que la desechó en menos de 60 días. [12]

Es el elemento metálico más abundante en la corteza terrestre (8,8%) pero no se presenta nunca en estado puro sino que se encuentra en diferentes compuestos químicos dentro de minerales. El mineral original, más común, del que se extrae el aluminio, es la bauxita. La bauxita es un mineral que contiene un 40% - 60% de alúmina (óxido de aluminio, Al_2O_3), aparte de compuestos como el óxido ferroso, silicatos y dióxido de titanio. [13]

Durante gran parte de la Historia el aluminio nunca pudo ser extraído en estado puro en cantidades suficientes para ser distribuido hasta que no se desarrolló la tecnología eléctrica, de hecho, era tan difícil extraerlo que llegó a ser más valorado que el oro. En 1886, Charles Martin Hall descubrió la manera de extraerlo de la alúmina mediante reducción electrolítica. Paul Heroult realizó el mismo descubrimiento poco antes que Hall aunque nunca pudo probarlo para obtener la patente (en Estados Unidos). En este proceso se introduce en un tanque una disolución de alúmina y criolita fundida (fluoruro de aluminio y sodio, Na_3AlF_6) y mediante electrólisis precipita aluminio puro fundido, que más tarde se extrae y enfría en moldes para formar lingotes. [13]

El aluminio puede ser sometido a casi cualquier tipo de proceso de fabricación. Se suele encontrar en grandes rollos, fundiciones y extrusiones.

De los rollos de aluminio pueden obtenerse planchas, láminas o películas delgadas. Las planchas son utilizadas en construcción, en carrocerías de automóviles, aeronáutica, etc. Las láminas y películas en productos de uso doméstico e industria alimentaria.

En cuanto al aluminio extruido, puede conformarse con casi cualquier forma imaginable y más tarde ser tratado con otros procesos. El aluminio extruido es muy utilizado en construcción.

Y por último, el aluminio fundido que se usa en la producción de piezas de gran volumen o de alta complejidad. Este tipo suele usarse en la industria de la automoción que en los últimos años ha estado implementando el uso de aluminio en sus productos debido, principalmente, a que supone una notable reducción de peso mejorando la eficiencia del motor y disminuyendo, así, las emisiones de gases de efecto invernadero.

Este metal casi nunca se encuentra en estado puro ya que admite muy bien las aleaciones. Las aleaciones más comunes para mejorar las propiedades del aluminio son con cobre, manganeso, silicio, magnesio, zinc y litio. Estas aleaciones constan de una identificación normalizada en la industria como se puede ver en la Tabla 2. También se pueden encontrar pequeñas adiciones de otros elementos como el titanio, el hierro, el cromo, etc.

Elemento de aleación mayoritario	Forja	Fundición
Ninguno (99% Aluminio)	1XXX	1XXX0
Cobre	2XXX	2XXX0
Manganeso	3XXX	
Silicio	4XXX	4XXX0
Magnesio	5XXX	5XXX0
Magnesio + Silicio	6XXX	6XXX0
Zinc	7XXX	7XXX0
Otros	8XXX	
No usada		9XXX0

Tabla 2: Tipos de aleaciones de aluminio

8.2 Adhesivos

En el presente proyecto se emplearan dos tipos de adhesivos: epoxi y polímero de silano modificado.

8.2.1 Adhesivo epoxi

Las resinas epoxi son unos de los materiales más utilizados para uniones adhesivas. Una resina epoxi está compuesta por cadenas de grupos epoxi que consisten en un compuesto orgánico que incorpora un átomo de oxígeno adyacente a dos átomos contiguos de carbono. Se trata de un adhesivo termoestable, es decir, presenta una estructura interna muy reticulada o entrecruzada, sus moléculas presentan muchas uniones entre ellas, muchas más que en el caso de los termoplásticos o los elastómeros, lo que garantiza una rigidez única entre los diferentes tipos de adhesivos siendo capaz de resistir altas cargas y demostrar poca elasticidad. Puede unir casi cualquier tipo de material, incluso algunos plásticos, lo que lo hace muy interesante con respecto a los otros tipos de adhesivos rígidos, como los cianocrilatos y anaeróbicos. [14] En el caso de este proyecto se empleó el adhesivo Adekit H9940 de la empresa Axson Technologies™.[18]

Los epoxis curan mediante el fenómeno de la poliadición, mediante este proceso dos tipos de monómeros se unen gracias a la acción de la temperatura, presión u otro agente que rompe los enlaces dobles del primer tipo de monómero para unir el segundo, se genera una reacción en cadena que acaba creando un polímero.

Los epoxis se pueden encontrar en dos maneras, mono-componente o bi-componente:

- Los epoxis mono-componentes contienen un agente endurecedor que comienza a reaccionar con un aumento de energía por lo que necesita

temperaturas altas para que se dé la curación. A menudo vienen mezclados con catalizadores que favorecen el entrecruzamiento. Este tipo de epoxi exige una temperatura baja de almacenamiento. La fabricación de este tipo de epoxi es muy reciente.

- Los epoxis bi-componentes contienen agentes de curado que al ser mezclado con la componente primaria origina la reacción de poliadición. Los epoxis bi-componentes, al curar a temperatura ambiente, suelen tardar más y ofrecer rendimientos menores. Una vez mezclados, el tiempo de manejo, puede variar entre minutos y unas horas. Este tipo de epoxi permite una mayor vida de almacenamiento. Este es el caso del adhesivo utilizado en el presente proyecto. Para su aplicación se usa un mezclador que se acopla a la pistola y realiza un recorrido en zigzag durante el cual se consigue una mezcla homogénea.

Los epoxis son los adhesivos que pueden soportar más carga, aunque estática, ya que presentan cierta debilidad ante fuerzas dinámicas, de pelado y ante la propagación de grietas. Debido a esta debilidad se han desarrollado nuevas formulaciones que incluyen partículas de elastómero que pueden mejorar sustancialmente su tenacidad sin mermar el resto de propiedades. Estos epoxis son los llamados epoxis tenaces.

Las resinas epoxi son la suma mezclada de varios componentes:

- La base epoxi que tiene excelentes capacidades anticorrosivas, se adhiere a los sustratos, protege contra agentes químicos, contra el calor y confiere las propiedades mecánicas y físicas tan extraordinarias.
- Agente de curado. Puede ir junto a la base o ser mezclado posteriormente. Pueden contener aceleradores de la curación.
- Aditivos. Plastificantes, flexibilizantes, diluyentes reactivos, absorbentes de rayos UV, etc. Todos estos aditivos mejoran capacidades que no confiere la base, como flexibilidad y tenacidad, e incluso conductividad eléctrica.
- Pigmentos.
- Disolventes. Sirven como forma de almacenaje y para facilitar la aplicación. Durante la curación se evaporan.[15]

La historia del desarrollo de las resinas epoxi comenzó con el descubrimiento de los epóxidos como resultado de la reacción entre ácido peroxibenzoico y olefinas, por parte del químico ruso Prileschajew a principios del siglo XX. Más tarde en los años treinta el alemán Schlack realizó patentes sobre compuesto de epóxidos. Pero las resinas epoxi, tal y como las conocemos hoy en día, fueron desarrolladas por el suizo Castan y el americano Greenlee de manera paralela como resultado de la reacción entre epíclorhidrina y bisfenol A. En 1947 la empresa química suiza Ciba comercializó la resina epoxi con el nombre de Araldite. [16]

Debido a las características de este compuesto se le dan multitud de aplicaciones:

- Adhesivos estructurales (aeronáutica, construcción, automoción, etc.).
- Recubrimientos superficiales (sobre todo en industria naval y actividades relacionadas con ambientes acuáticos, como tanques).
- Fabricación de materiales compuestos.
- Montajes eléctricos y electrónicos.

En resumen, las resinas epoxi tienen entre sus ventajas más destacables:

- Altas resistencias mecánicas.
- Capacidad de relleno de holguras aunque trabajen mejor en capas finas.
- Adherencia sobre multitud de sustratos;
- Aislante térmico y eléctrico, aunque con aditivos pueden llegar a ser conductores.
- Gran rigidez.
- Alta resistencia a agentes químicos.
- Resistencia a altas temperaturas.

Pero entre sus desventajas principales se encuentra:

- Necesidad de calor para su curado
- Difícil almacenaje con vidas útiles más cortas
- Debilidad ante cargas dinámicas, propagación de grietas y fuerzas de pelado y cortado.[17]
-

8.2.2 Adhesivo silano modificado

El adhesivo de polímero de silano modificado o SMP (silane-modified polymer) es de la empresa Henkel, líder mundial en el mercado de los adhesivos, selladores y tratamientos superficiales tanto de aplicaciones para el gran consumo como industriales y se trata del producto Terostat 9220 para usos estructurales. Se trata de un adhesivo mono-componente con alta resistencia al escurrido. El Terostat 9220 está libre de solventes, isocianatos, silicones y PVC y tiene un olor débil (después de curar es inodoro), ventajas que lo enfrentan a los poliuretanos y siliconas, también pertenecientes a la familia de los adhesivos y selladores flexibles. Tiene buena adhesión, sin necesidad de primer, sobre muchos sustratos como superficies metálicas o metalizadas, vidrio, cerámicas y multitud de plásticos, aunque presenta una débil adhesión frente a los termoplásticos utilizados en este proyecto, el PP y el PE. Posee una baja viscosidad a temperatura ambiente (del laboratorio, condiciones estándar de humedad y temperatura) lo que facilita su aplicación y manejo. Todas estas son

características típicas de los SMP y se debe a la particular estructura de los mismos.
[19]

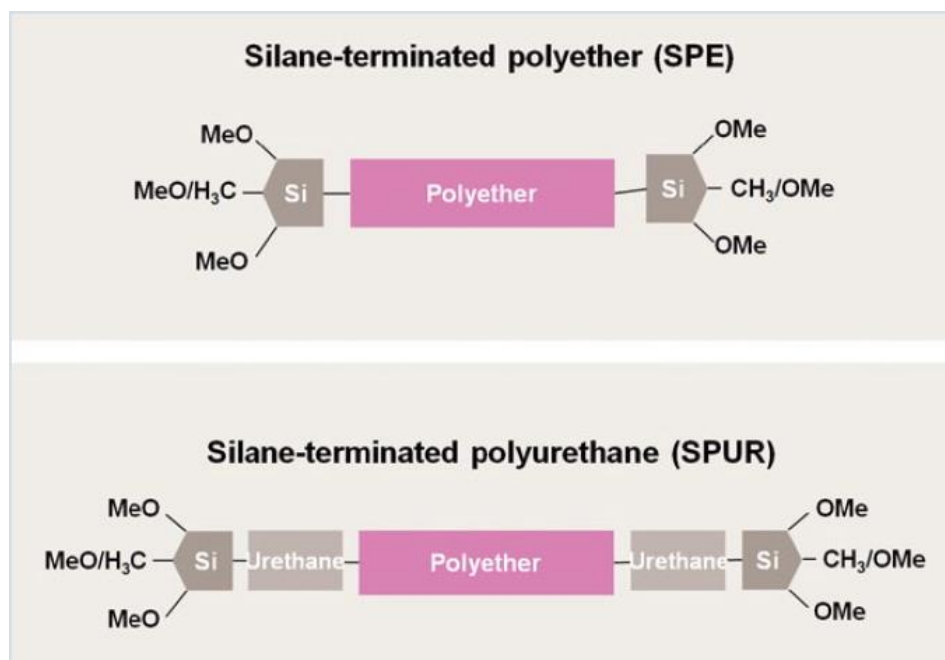


Figura 6: Diferentes configuraciones de polímero de silano modificado

Los SMP son polímeros acabados o ramificados con grupos silil, existen dos tipos: poliéteres (base de las resinas epoxi) o poliuretanos, que en realidad consiste en un poliéter como estructura central con terminaciones de uretano acopladas en su extremos libres a grupos silil. Precisamente debido a estas dos clasificaciones los SMP son un producto muy atractivo para todo tipo de usos, ya que puede adquirir las mejores características de dos de los adhesivos más efectivos como son los poliuretanos y las resinas epoxi e incluso puede mejorar sustancialmente sus propiedades (permiten el uso de promotores de la adhesión a diferencia de los poliuretanos) y eliminar desventajas, por ejemplo no desprende CO₂ durante la curación evitando problemas de seguridad y cuidando el medio ambiente. La tecnología de los SMP es la evolución del desarrollo de las aplicaciones de los silanos. Los silanos son compuestos químicos basados en el silicio. El silicio pertenece a la misma familia que el carbono, siendo inmediatamente inferior a él en la tabla periódica, por lo que comparten ciertas propiedades. Tiene la misma capacidad de unirse a otros cuatro átomos por lo que tiene capacidad de aparecer en múltiples combinaciones químicas, es más electropositivo y no es capaz de generar dobles enlaces lo que lo hace más reactivo. Los silanos son estructuras monoméricas análogas a los monómeros orgánicos y también, como ellos pueden formar cadenas poliméricas análogas a los alquenos orgánicos. Los silanos pueden unirse o insertarse en polímeros orgánicos produciendo cambios sustanciales en sus propiedades físicas y químicas, este tipo de compuestos se llaman organosilanos o silanos organofuncionales.

Los silanos actúan como agentes de acoplamiento. La característica fundamental de un agente de acoplamiento es que actúa como interfase entre un sustrato inorgánico y un material orgánico para unir o acoplar los dos materiales disimilares. El valor de los agentes de acoplamiento silanos se descubrió en los años cuarenta del siglo XX cuando unas investigaciones sobre resinas para conformar materiales compuestos, en este caso para fibra de vidrio, revelaron que al mezclar organosilanos en la resina de la matriz las propiedades químicas y mecánicas sufrieron una dramática mejoría. Desde entonces se han ido investigando nuevos usos de los silanos como agentes de acoplamiento en refuerzos de rellenos minerales; adhesión de pinturas, tintes y recubrimientos; refuerzo y promoción del entrecruzamiento en elastómeros y gomas; refuerzo en adhesivos y selladores; repulsión de agua en recubrimientos superficiales. [20]

Finalmente, en los años ochenta se desarrollaron los SMP, en Japón. Kaneka Corporation, una empresa multinacional líder en el desarrollo de productos químicos y materiales, fue la que desarrolló y patentó el producto MS Polymer[®] basado en la tecnología de los poliéteres terminados con sililos en 1979. Este producto no conforma el adhesivo en sí, se trata de una resina básica que en función de las propiedades de su estructura central y de los aditivos como rellenos, plastificantes, silanos y catalizadores que se le añadan se pueden desarrollar multitud de productos como selladores, recubrimientos y, en nuestro caso, adhesivos. Este polímero patentado es la base para la producción del adhesivo empleado en el presente proyecto, Terostat 9220.

El mecanismo de curado de este material requiere de catalizadores y humedad ambiental para que se dé de manera espontánea y en condiciones normales. En primer lugar, una vez aplicado en la superficie, el polímero reacciona con el agua del ambiente transformando los grupos sililos en silanoles liberando metanol en el proceso. Esto silanoles entonces se condensan, liberando mas metanol, y transformándose en siloxanos que forman una red entrecruzada de cadenas poliméricas. [22]

Existen dos tipos de curaciones en función de si se trata de un silano modificado mono- componente o bi-componente:

- Los silanos modificados mono-componentes reaccionan con la humedad ambiental, desde las capas más superficiales, creando una “piel”, hasta el centro del cordón. Una vez creada la piel, que generalmente se desarrolla en velocidades relativamente rápidas, las capas internas curan por difusión del agua dentro del material lo que cada vez se hace más difícil a medida que curan las capas exteriores lo que repercute en una velocidad de curado del todo el cordón bastante lenta. En el caso del presente proyecto se empleó un adhesivo mono-componente y se dejó curar durante siete (7) días completos.

- Los silanos modificados bi-componentes reaccionan en todo su volumen dando velocidades de curado más rápidas y permite holguras mayores ya que curan bien en profundidad.

En ambos casos, sin la presencia de catalizadores no se da la reacción en condiciones ambientales normales, incluso si existe presencia de agua, lo que lo convierte en un material de muy fácil envasado y almacenaje.

En resumen el uso de adhesivos con base de polímero de silano modificado con lleva múltiples ventajas:

- Posibilita la unión entre materiales disimilares (orgánicos e inorgánicos) sin necesidad de primers demostrando capacidades interesantes para multitud de usos tanto domésticos como industriales.
- Son muy buenos selladores y tienen muy buena hidrofobicidad por lo que resisten bien ante condiciones ambientales varias.
- Al ser elásticos permiten usos con posibles cargas dinámicas y permiten holguras mayores que otros adhesivos.
- Buena resistencia a los productos químicos.
- No producen burbujas durante su curación.
- Pueden ser pintados (no como las siliconas) con la mayoría de pinturas
- No desprenden isocianatos durante la curación (como los poliuretanos) ni usan disolventes
- Facilidad para su almacenaje gracias a su estabilidad.
- Buena durabilidad.

8.3 Material y equipos utilizados

Durante el procedimiento se utilizaron los siguientes elementos:

- Probetas cilíndricas de aluminio.
- Probetas en forma de lámina rectangular de aluminio.
- Probetas en forma de lámina rectangular de polietileno de alta densidad (HDPE).
- Probetas de en forma de lámina rectangular polipropileno.
- Adhesivo epoxi estructural bicomponente Adekit H9940 de Axson Technologies™.
- Adhesivo silano modificado monocomponente Terostat 9220 de Henkel™.
- Aplicador mezclador para el epoxi.
- Esponja de lana de vidrio Scotch-Brite de 3M™.
- Patrones de medida
- Calibre de precisión o pie de rey
- Cuchilla

Los equipos utilizados fueron:

- Pistola de plasma atmosférico PlasmaTreat GMBH.
- Adhesion Tester KN10 de Neutrek Instrument
- Máquina de ensayos a tracción de la Universidad Carlos III de Madrid adaptada con presas para ensayo de cizalla.
-

8.4 Tratamiento superficial con pistola de plasma atmosférico de PlasmaTreat GMBH

En todos los ensayos las probetas de HDPE y PP son sometidas a un tratamiento superficial de plasma atmosférico con aire con el fin de estudiar su influencia en la fuerza de adhesión presente en las uniones Al/HDPE y Al/PP.

En todos los tratamientos, tanto para los ensayos de tracción como para los ensayos de cizalla se ha realizado el siguiente protocolo de tratamiento superficial por plasma atmosférico con aire:

1. Calibrado de la posición de la salida de la tobera de la máquina con respecto a la superficie de las probetas a tratar. La pistola puede modificar la posición vertical mediante unos ejes de acero y fijándose con unos aprietes con manecillas circulares. Para calibrar se posiciona una probeta ya usada sobre la cinta adhesiva de la plataforma móvil (usada con el fin de evitar

contaminaciones innecesarias de las probetas de ensayo con posibles restos de grasa o de polvo y evitar posibles rayados de la superficie), se coloca sobre la superficie los patrones necesarios para obtener (...) mm de distancia entre la pistola y la probeta y con extremo cuidado se posa la pistola sobre los patrones (ya que estas pizas son de alta precisión) fijándola en la altura adecuada. También se calibró el recorrido de la plataforma móvil ya que tiene un recorrido limitado indicando con unas pequeñas marcas el rango de aplicación. Esta calibración se realizó en cada nueva tanda de probetas.

2. Posicionamiento de las probetas sobre la cinta adhesiva en la posición correcta para producir una franja de unos 20mm de ancho de superficie tratada de la probeta.
3. Ajuste de la velocidad de desplazamiento horizontal de la plataforma móvil a 1m/min. mediante el volante de calibrado.
4. Activación del sistema rotatorio de la tobera y posterior encendido del plasma, procurando que al encenderse no se aplique sobre ninguna probeta ya que eso conllevaría la sobre-exposición, en relación con las demás, de la primera probeta a tratar.
5. Activación de la plataforma móvil, desplazando las probetas a través del chorro de plasma.
6. Una vez han sido tratadas todas las probetas y la última de ellas a pasado enteramente por el chorro se desactiva el movimiento de la plataforma y los sistemas de la pistola de plasma atmosférico.
7. Retirado de las probetas con máximo cuidado de no tocar la franja de superficie tratada.

8.5 Ensayos Mecánicos

8.5.1 Ensayos de tracción

Se dispone de probetas de 3 materiales diferentes: aluminio, polietileno y polipropileno.

Las probetas consisten en láminas con unas dimensiones de 105 mm x 46mm x 2.938mm aprox. en el caso del PP y del HDPE.

En el caso de las probetas de aluminio, se tratan de probetas cilíndricas con un diámetro de 10 mm y una rosca hembra para poder enroscar un tornillo adaptador que se inserta en la máquina de test de tracción.

Se realizaron 3 tipos de ensayos :

- Ensayo de tracción de PP/Al con adhesivo epoxi Adekit H9940

- Ensayo de tracción de HDPE/Al con adhesivo epoxi Adekit H9940
- Ensayo de tracción de HDPE/Al con adhesivo silano modificado Terostat 9220

Para la preparación previa a los ensayos (para ambos adhesivos) se siguió el siguiente protocolo (tanto para el PP como para el HDPE):

1. Primer tratamiento superficial de las probetas de Al. En este caso se procedió a un método de abrasión. Se utilizó una esponja Scotch-Brite de 3M™ y se frotó a mano en direcciones aleatorias para intentar conseguir una abrasión lo más heterogénea posible. Se realizó este proceso durante 5 minutos por probeta, aproximadamente
2. Segundo tratamiento superficial de las probetas de aluminio. Después de la abrasión se procedió a eliminar los restos del procesado de algún tipo de traza contaminante mediante frotado con disolvente MEK., utilizando papel absorbente.
3. Primer tratamiento superficial de las probetas de polímero. Se procedió a un frotado con papel absorbente.
4. Segundo tratamiento superficial de las probetas de polímero. Se realizó el tratamiento con plasma atmosférico con la pistola de plasma de PlasmaTreat GMBH.
5. Aplicación del adhesivo correspondiente en cada probeta. En el caso del Adekit H9940 y debido a que es un adhesivo bicomponente se utilizó una pistola especial con un aplicador con mezclador. Este artilingio consta de dos entradas separadas que se enganchan a la boquilla del recipiente del adhesivo, en su interior se localiza una pieza de plástico con apariencia de sacacorchos que obliga a ambos fluidos a mezclarse realizando trayectorias en zigzag durante una pequeña distancia saliendo por el extremo completamente mezcladas ambas fases. En el caso del silano modificado se utilizó un aplicador cónico de plástico y una pistola corriente utilizada para la aplicación de siliconas.
Se tuvo mucho cuidado de aplicar una capa de adhesivo de 2mm de espesor, evitando a toda costa la formación de burbujas en su interior, obteniendo un círculo con la misma superficie que la base de la probeta de aluminio y dejando la superficie expuesta lo más lisa posible evitando la formación de burbujas en la intercara con el Al.
6. Colocación de la probeta de Al sobre la capa de adhesivo. Se realizaron con excesivo cuidado para obtener dos intercara paralelas aplicando una leve presión para favorecer la adhesión de toda la intercara.
7. Curado. Los tiempos de curado eran diferentes para cada adhesivo. En el caso del epoxi estructural Adekit H9940 eran 24 horas de curado mínimo. En el caso del silano modificado Terostat 9220 se dejó curar durante 7 días. Ambos curados se realizaron en condiciones ambientales de laboratorio constantes de 40% de humedad relativa y 24°C de temperatura.

8. Una vez se ha completado el proceso de curación se procedió a eliminar el exceso de adhesivo que sobresalía del perímetro de la base de la probeta de aluminio con el fin de evitar generar tensiones que no sean exclusivamente las que se producen de manera perpendicular a la superficie de contacto.

Una vez se realizó el protocolo anterior se procedió a realizar el test de adhesión de cada probeta con la máquina Neutrek Instrument Adhesion Tester KN – 10 siguiendo el siguiente protocolo:

1. Insertado del tornillo adaptador en la rosca de la probeta de aluminio poniendo especial cuidado en no generar tensiones de torsión ni de tracción a la hora de enroscarlo.
2. Posicionamiento del disco de acero para la sujeción de la probeta de polímero.
3. Insertado del tornillo adaptador en la presa del dispositivo de medida con cuidado de que dicha presa este suelta y no genere ningún tipo de tensión a la hora de colocar el sistema
4. Comienzo del ensayo encendiendo el sistema de medición digital.
5. Torsión del mando de tensión, procurando mantener la velocidad de giro constante, con el fin de evitar tensiones dinámicas que pudieran contaminar la muestra, hasta que se produce la fractura completa. El valor máximo de tensión durante el ensayo queda registrado en el display del dispositivo.
6. Anotación del valor referenciándolo al número identificador de cada probeta.
7. Análisis a simple vista del modo de fractura de la unión y anotación del resultado.

8.5.2 Ensayos de cizalla

En este caso solamente se realizaron ensayos sobre la adhesión entre el adhesivo silano modificado Terostat 9220 en base a los resultados obtenidos mediante los ensayos de tracción, descartando profundizar en el estudio de las uniones con adhesivo epoxi estructural Adekit H9940 por su pobre comportamiento.

Este experimento requiere unas condiciones, a la hora de realizar la unión, diferentes. Se trata de una unión de dos láminas con sus extremos solapados formando una unión de 12,5 mm y 2mm de espesor.

El protocolo que se siguió a la hora de preparar estos ensayos fue el siguiente:

1. Primer tratamiento superficial de las probetas de Al. En este caso se procedió a un método de abrasión. Se utilizó una esponja Scotch-Brite de 3M™ y se frotó a mano en direcciones aleatorias para intentar conseguir una abrasión lo más

- heterogénea posible. Se realizó este proceso durante 5 minutos por probeta, aproximadamente
2. Segundo tratamiento superficial de las probetas de aluminio. Después de la abrasión se procedió a eliminar los restos del procesado de algún tipo de traza contaminante mediante frotado con disolvente MEK., utilizando papel absorbente.
 3. Primer tratamiento superficial de las probetas de polímero. Se procedió a un frotado con Scotch-Brite de 3M™ y posterior limpieza con papel absorbente.
 4. Segundo tratamiento superficial de las probetas de polímero. Se realizó el tratamiento con plasma atmosférico con la pistola de plasma de PlasmaTreat GMBH. En este caso teniendo cuidado de afectar exclusivamente a los extremos de la probeta formando una franja de 12,5 mm de ancho.
 5. Aplicación del adhesivo correspondiente en cada probeta.
Se tuvo mucho cuidado de aplicar una capa de adhesivo de 2mm de espesor, evitando a toda costa la formación de burbujas en su interior, obteniendo una franja de adhesión de 12,5 mm de ancho y dejando la superficie expuesta lo más lisa posible evitando la formación de burbujas en la intercara con el Al.
 6. Colocación de la probeta de Al sobre la capa de adhesivo. Se realizaron con excesivo cuidado para obtener dos intercaras paralelas aplicando una leve presión para favorecer la adhesión de toda la intercara. Para procurar la solidez de la unión durante el curado y que ambas probetas se mantengan paralelas y con los ejes alineados se realizó un apoyo con un taco de papel calibrando la separación entre láminas (con un pie de rey) para que exista una separación de 2mm entre las probetas.
 7. Curado. En el caso del silano modificado Terostat 9220 se dejó curar durante 7 días. Se realizó en condiciones ambientales de laboratorio constantes de 40% de humedad relativa y 24°C de temperatura.
 8. Una vez se ha completado el proceso de curación se procedió a eliminar el exceso de adhesivo que sobresalía con la cuchilla con cuidado de no dañar la superficie de las probetas ni de generar tensiones innecesarias que pudieran contaminar la muestra.

Una vez realizada la continuación se llevaron a cabo los ensayos de cizalla en el laboratorio del Departamento de Materiales de la Universidad Carlos III de Madrid. Este laboratorio consta de una máquina de ensayos que ha sido adaptada para realizar el ensayo a cizalla. Consta de dos mordazas con un sistema de precisión que permite la separación de ambas mordazas a una velocidad controlada y constante, y de una célula de carga, convenientemente dimensionada para esta unión a 1KN de fuerza máxima, que envía los datos del ensayo en tiempo real a una CPU que registra los datos. En este ensayo se instaló una mordaza neumática para fijar las probetas de aluminio y una mordaza de apriete mecánico para fijar las probetas de HDPE.

9 Resultados experimentales, cálculo de errores y discusión de los resultados

9.1 Ensayos de tracción.

En las tablas 3 y 4 se muestran los resultados de los ensayos de tracción con el adhesivo epoxi estructural Adekit H9940 de Axson Techonologies™ con tratamiento superficial de plasma atmosférico sobre las probetas de polímero, primeramente con PE y después con PP.

	<i>kgf</i>	<i>N</i>	<i>tensión (Kpa)</i>	<i>Rotura</i>
PEA1	76	744,8	2370,77	Inter PE/adh.
PEA2	52	509,6	1622,11	Inter PE/adh.
PEA3	36	352,8	1123,00	Inter PE/adh.
PEA4	48	470,4	1497,33	Inter PE/adh.
PEA5	62	607,6	1934,05	Inter PE/adh.
PEA6	30	294	935,83	Inter PE/adh.
PEA7	54	529,2	1684,50	Inter PE/adh.
PEA8	82	803,6	2557,94	Inter PE/adh.
PEA9	44	431,2	1372,55	Inter Al/adh.
PEA10	90	882	2807,49	Cohesivo(70/30)

Tabla 3: Resultados de los ensayos de tracción pura para el PE con adhesivo Adekit H9940

	<i>kgf</i>	<i>N</i>	<i>tensión (Kpa)</i>	<i>Rotura</i>
PPA1	34	333,20	1060,61	Inter. PP/adh.
PPA2	18	176,40	561,50	Inter. PP/adh.
PPA3	10	98,00	311,94	Inter. PP/adh.
PPA4	24	235,20	748,66	Inter. PP/adh.
PPA5	12	117,60	374,33	Inter. PP/adh.
PPA6	22	215,60	686,28	Inter. PP/adh.
PPA7	14	137,20	436,72	Inter. PP/adh.
PPA8	18	176,40	561,50	Inter. PP/adh.
PPA9	10	98,00	311,94	Inter. PP/adh.
PPA10	10	98,00	311,94	Inter. PP/adh.

Tabla 4: Resultados del ensayo de tracción pura para el PP con adhesivo Adekit H9940

PEA	
Media	1790,55677
Error típico	195,981862
Mediana	1653,30155
Moda	#N/A
Desviación estándar	619,749063
Varianza de la muestra	384088,901
Curtosis	-0,93482691
Coeficiente de asimetría	0,39426026
Rango	1871,66213
Mínimo	935,831065
Máximo	2807,4932
Suma	17905,5677
Cuenta	10

Figura 7: Resumen estadístico del ensayo de tracción pura para el PE con adhesivo Adekit H9940

PPA	
Media	536,543144
Error típico	76,8054661
Mediana	499,109902
Moda	311,943688
Desviación estándar	242,88021
Varianza de la muestra	58990,7962
Curtosis	1,07852345
Coeficiente de asimetría	1,14009782
Rango	748,664852
Mínimo	311,943688
Máximo	1060,60854
Suma	5365,43144
Cuenta	10

Figura 8: Resumen estadístico del ensayo de tracción pura para el PP con adhesivo Adekit H9940

La primera observación que puede hacerse respecto al adhesivo Adekit H9940, basándose en la media de las medidas tomadas, es que muestra una fuerza de unión más de 3 veces mayor con el PE que con el PP (1790,56 KPa frente a 536,54KPa).

En ambos tratamientos la media se acerca mucho a la mediana lo que es posible indicador de la ausencia de datos anómalos. Sin embargo, las medidas de simetría (curtosis y coeficiente de asimetría) presentan más rasgos de asimetría en los ensayos

con PP que con los ensayos con PE, esto puede deberse a que muchos de los ensayos con PP presentaron una pobre adhesión, repitiéndose el valor mínimo exigido por el instrumento de medición, 10 Kgf. A pesar de este indicio pueden considerarse valores dentro de lo normal.

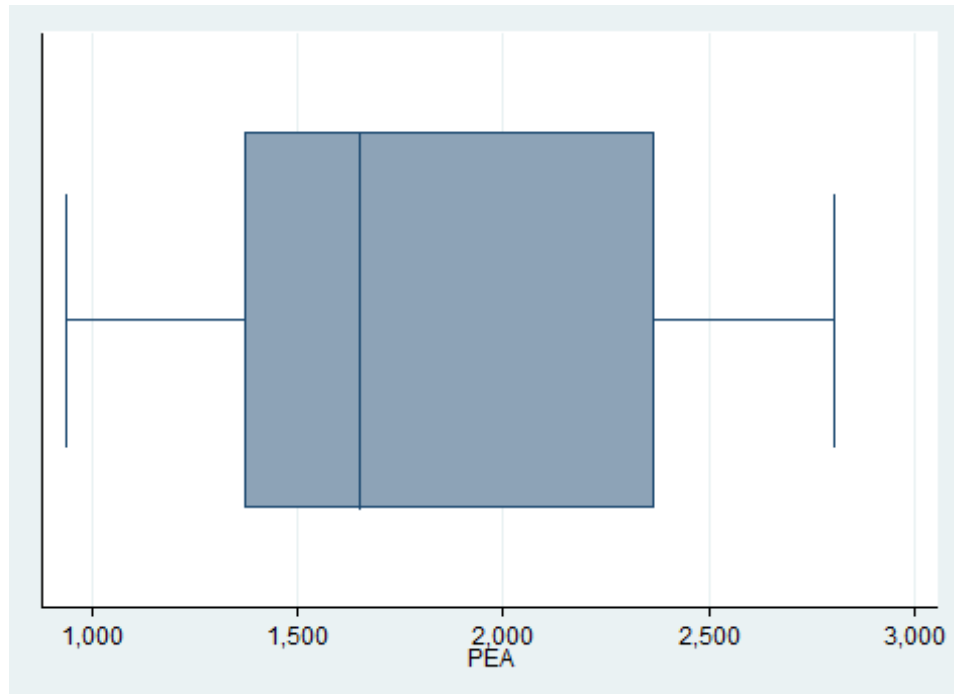


Figura 9: Diagrama de Caja y Bigotes del ensayo de tracción pura para el PE con adhesivo Adekit H9940

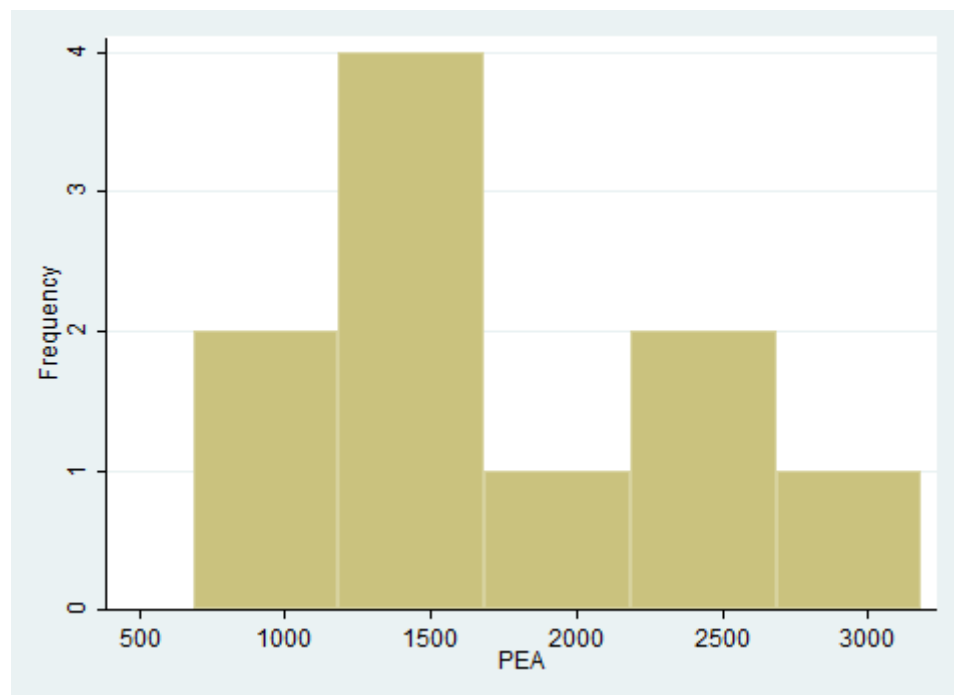


Figura 10: Histograma del ensayo de tracción pura para el PE con adhesivo Adekit H9940

El diagrama de Caja y Bigotes no muestra signos de datos anómalos y el histograma no muestra apariencia de distribución normal pero esto se debe al tamaño pequeño de la muestra.

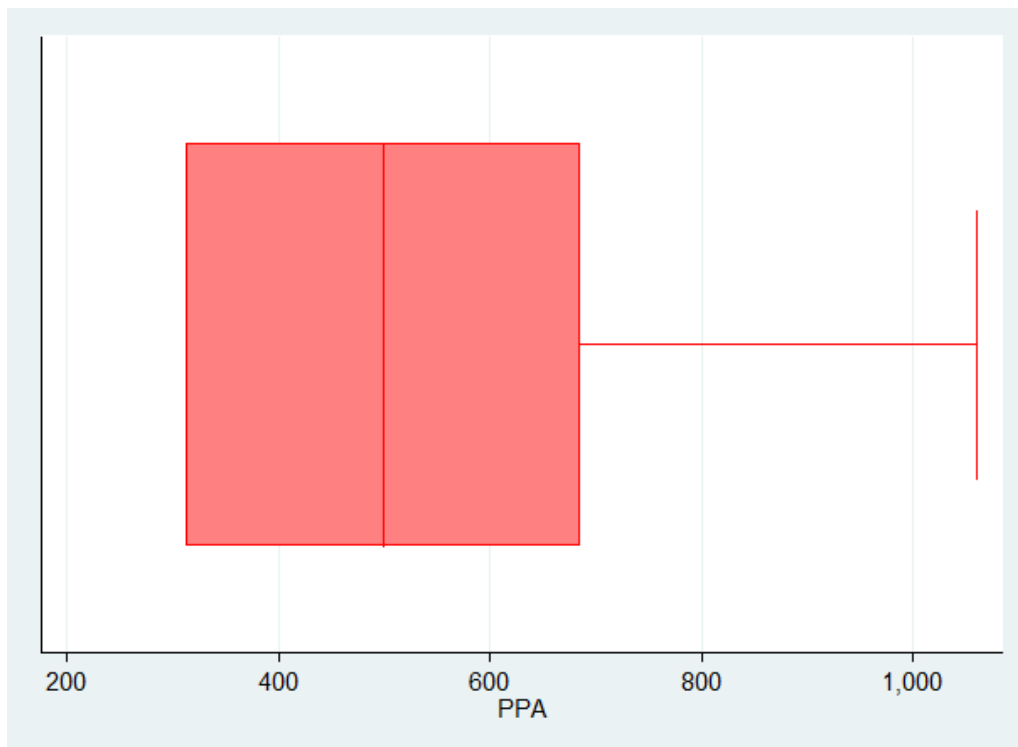


Figura 11: Diagrama de Caja y Bigotes del ensayo de tracción pura para el PP con adhesivo Adekit H9940

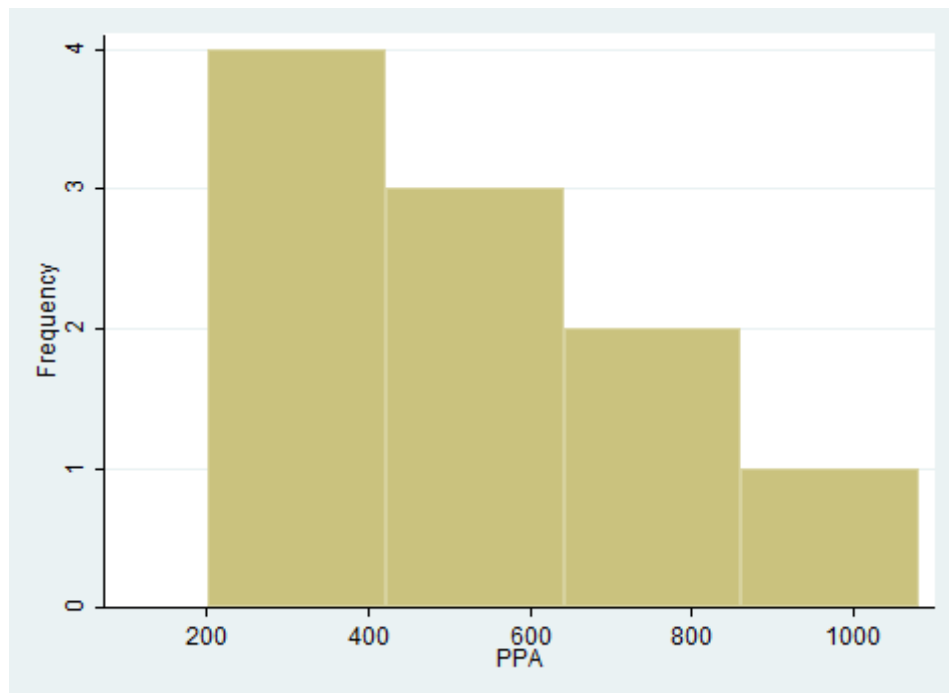


Figura 12: Histograma del ensayo de tracción pura para el PP con adhesivo Adekit H9940

En este caso sí que se puede apreciar sesgo hacia los primeros cuantiles ya que la medida mínima se dio con frecuencia debido a la pobre adhesión entre los materiales.

Si el instrumento de medición fuera de más precisión es intuible que pudiera acercarse a una distribución normal, pero teniendo ese límite se sesga el estudio estadístico.

Como puede observarse en todos los casos se produce un modo de rotura por fallo adhesivo en la intercara presente entre el polímero y el adhesivo por lo que se considera no satisfactoria la unión adhesiva de PP y PE con aluminio usando el adhesivo epoxi estructural Adekit H9940 tras el tratamiento superficial por plasma atmosférico para mejorar la adhesión.

También se realizaron ensayos de control sin ningún tipo de tratamiento superficial en los sustratos como medida de comparación de resultados. A excepción de los tratamientos superficiales, se siguió el mismo protocolo. Se realizó sobre 5 probetas de HDPE y 5 de PP.

En la tabla 5 se muestran los resultados de los ensayos de control con el adhesivo epoxi estructural Adekit H9940 sin tratamientos superficiales.

	<i>kgf</i>	<i>Rotura</i>
<i>PEA20</i>	<10	Intercara adh/PE
<i>PEA21</i>	<10	Intercara adh/PE
<i>PEA22</i>	<10	Intercara adh/PE
<i>PEA23</i>	<10	Intercara adh/PE
<i>PEA24</i>	<10	Intercara adh/PE
<i>PPA20</i>	<10	Intercara adh/PP
<i>PPA21</i>	<10	Intercara adh/PP
<i>PPA22</i>	<10	Intercara adh/PP
<i>PPA23</i>	<10	Intercara adh/PP
<i>PPA24</i>	<10	Intercara adh/PP

Tabla 5: Resultados del ensayo control (sin tratamiento con plasma atmosférico) de tracción pura con adhesivo epoxi estructural Adekit H9940

Como puede observarse la adhesión con este tipo de adhesivo entre los sustratos poliméricos y el aluminio sin ningún tipo de tratamiento es pobre o nula, con rotura adhesiva en la intercara del adhesivo y el polímero, por lo que no se recomienda el uso de este adhesivo con este tipo de sustratos. Las lecturas ofrecidas por el instrumento de medida indicaban 10 kgf pero esta medida es la medida mínima detectable por lo que la tensión real probablemente sea menor.

En la tabla 6 se muestran los resultados del ensayo de tracción con el adhesivo silano modificado Terostat 9220.

	<i>kgf</i>	<i>N</i>	<i>tensión (Kpa)</i>	<i>Rotura</i>
<i>PET1</i>	84	823,20	2620,33	cohesiva
<i>PET2</i>	80	784,00	2495,55	cohesiva
<i>PET3</i>	78	764,40	2433,16	cohesiva
<i>PET4</i>	84	823,20	2620,33	cohesiva
<i>PET5</i>	88	862,40	2745,10	cohesiva
<i>PET6</i>	80	784,00	2495,55	cohesiva
<i>PET7</i>	86	842,80	2682,72	cohesiva
<i>PET8</i>	94	921,20	2932,27	cohesiva
<i>PET9</i>	92	901,60	2869,88	cohesiva
<i>PET10</i>	82	803,60	2557,94	cohesiva

Tabla 6: Resultados de los ensayos de tracción pura para el PE con adhesivo Terostat 9220

<i>PET</i>	
Media	2645,28248
Error típico	51,9490056
Mediana	2620,32698
Moda	2620,32698
Desviación estándar	164,27718
Varianza de la muestra	26986,9918
Curtosis	-0,58781963
Coefficiente de asimetría	0,59705368
Rango	499,109902
Mínimo	2433,16077
Máximo	2932,27067
Suma	26452,8248
Cuenta	10

Figura 13: Resumen estadístico del ensayo de tracción pura para el PP con adhesivo Terostat 9220

En el caso del adhesivo silano modificado la media y la mediana se ajustan casi perfectamente y los índices de simetría presentan valores muy bajos por lo que la muestra se aproxima mucho a la distribución normal tal y como puede apreciarse en el histograma y el diagrama de Caja y Bigote siguientes.

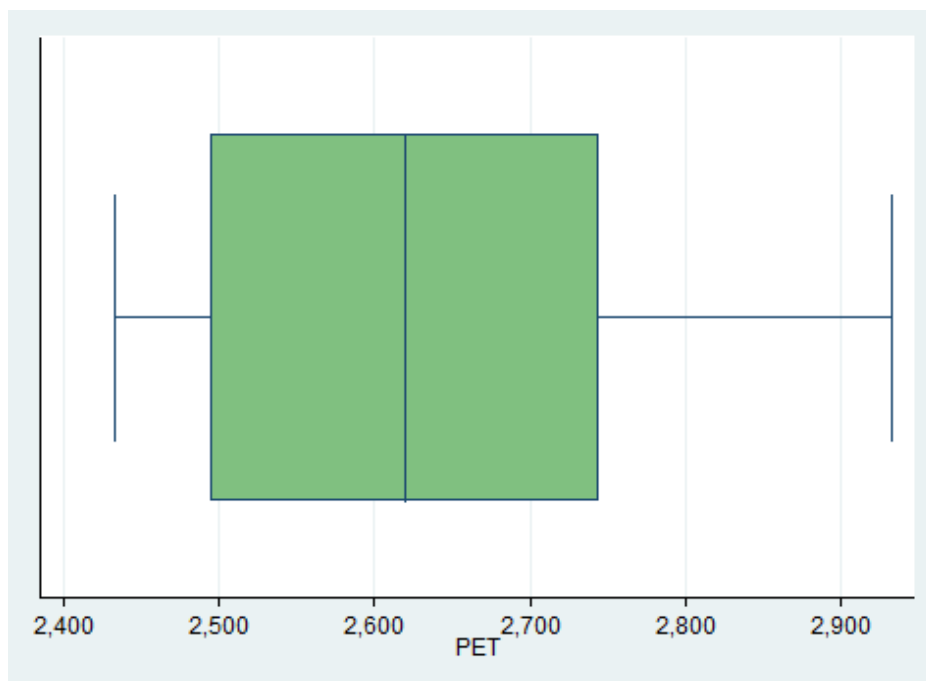


Figura 14: Diagrama de Caja y Bigotes del ensayo de tracción pura para el PE con adhesivo Terostat 9220

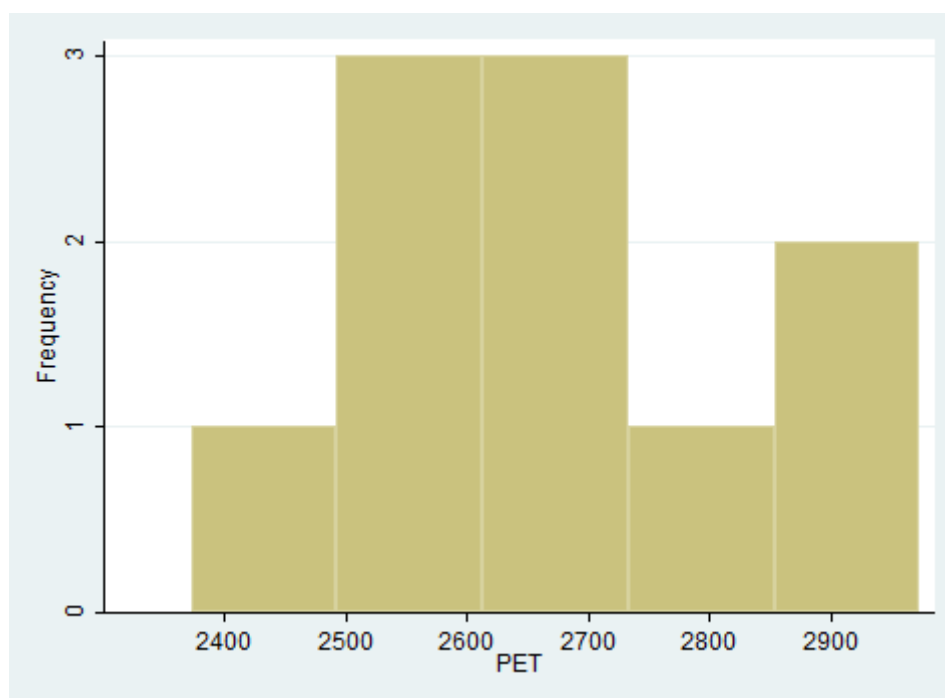


Figura 15: Histograma del ensayo de tracción pura para el PE con adhesivo Terostat 9220

Como puede observarse, este adhesivo actúa perfectamente como posible solución en uniones disimilares como la del aluminio y el PE ya que en todas las situaciones se

produce rotura cohesiva en el adhesivo, siendo ésta el tipo de rotura óptima en uniones adhesivas. Gracias a estos resultados positivos se realizaron posteriores ensayos de cizalla con esta posible solución para estudiar más a fondo la solidez de la unión.

Como referencia para poder observar las diferencias se muestra un gráfico con los diferentes diagramas de Caja y Bigotes en la Figura 16 a continuación.

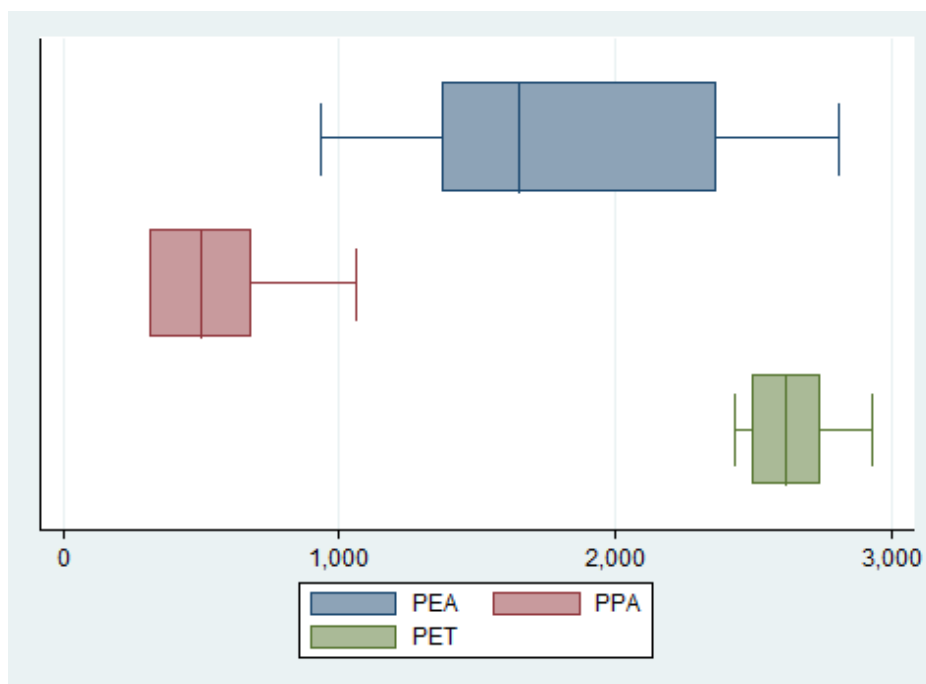


Figura 16: Gráfico comparativo de diagramas de Caja y Bigotes de los diferentes ensayos realizados

Se observa fácilmente que el que mayores valores de tensión y ensayos más fiables ha mostrado es la unión con el adhesivo silano modificado, ya que los ensayos entre PP y Adekit H9940 han dado una adhesión pobre y una muestra sesgada y los ensayos con PE presentan mejores resultados de tensión que con el PP pero una muestra más dispersa.

Debido a que los tamaños de las muestras son pequeños hay que realizar un contraste estadístico con el fin de descartar posibles anomalías. En este caso se recomendó usar el método de contraste de Grubbs para tamaños de muestra pequeños. Los resultados obtenidos en busca de alguna medición no-válida se encuentran a continuación, (tablas 7, 8 y 9):

PEA1	0,936	Apta
PEA2	0,272	Apta
PEA3	1,077	Apta
PEA4	0,473	Apta
PEA5	0,232	Apta
PEA6	1,379	Apta
PEA7	0,171	Apta
PEA8	1,238	Apta
PEA9	0,674	Apta
PEA10	1,641	Apta

Tabla 7: Valores de G para los ensayos de tracción Adekit H9940/ PE

PPA1	2,158	Apta
PPA2	0,103	Apta
PPA3	0,925	Apta
PPA4	0,873	Apta
PPA5	0,668	Apta
PPA6	0,616	Apta
PPA7	0,411	Apta
PPA8	0,103	Apta
PPA9	0,925	Apta
PPA10	0,925	Apta

Tabla 8: Valores de G para los ensayos de tracción Adekit H9940/ PP

PET1	0,152	Apta
PET2	0,911	Apta
PET3	1,291	Apta
PET4	0,152	Apta
PET5	0,608	Apta
PET6	0,911	Apta
PET7	0,228	Apta
PET8	1,747	Apta
PET9	1,367	Apta
PET10	0,532	Apta

Tabla 9: Valores de G para los ensayos de tracción Terostat 9220 / PE

En este contraste se compara el valor del parámetro G para cada ensayo con una tabla de valores críticos; en este caso si $G < 2,29$ la medida se considera no-anómala.

Gracias a este contraste podemos considerar que todas las medidas son aptas para realizar el estudio con un nivel de significación del 5% (que es un valor alto, puesto que 1 de cada 20 puede ser no apta).

9.2 Ensayos de cizalla

Los resultados obtenidos se muestran en la tabla 10.

KN	MPa
0,974	1,771
0,796	1,447
0,903	1,642
0,784	1,425
0,879	1,598
0,897	1,631
0,708	1,287

Tabla 10: Resultados del ensayo de cizalla

<i>PET</i>	
Media	1,54311688
Error típico	0,06188654
Mediana	1,59818182
Moda	#N/A
Desviación estándar	0,16373638
Varianza de la muestra	0,0268096
Curtosis	-0,58463338
Coeficiente de asimetría	-0,29930618
Rango	0,48363636
Mínimo	1,28727273
Máximo	1,77090909
Suma	10,8018182
Cuenta	7

Tabla 11 Resumen estadístico del ensayo de cizalla para el PE con adhesivo Terostat 9220

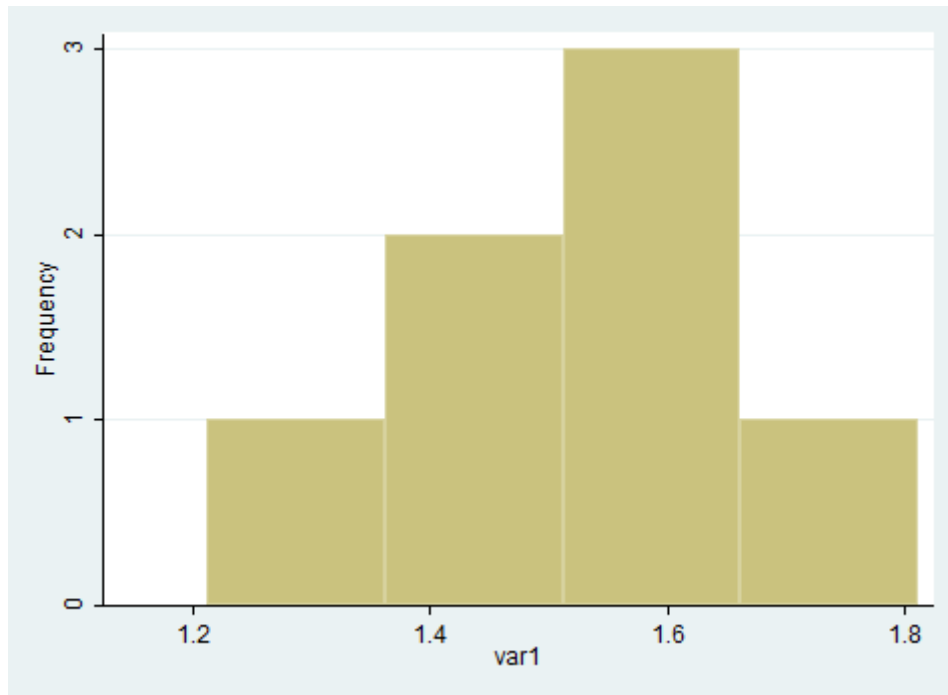


Figura 17: Histograma del ensayo de cizalla para el PE con adhesivo Terostat 9220

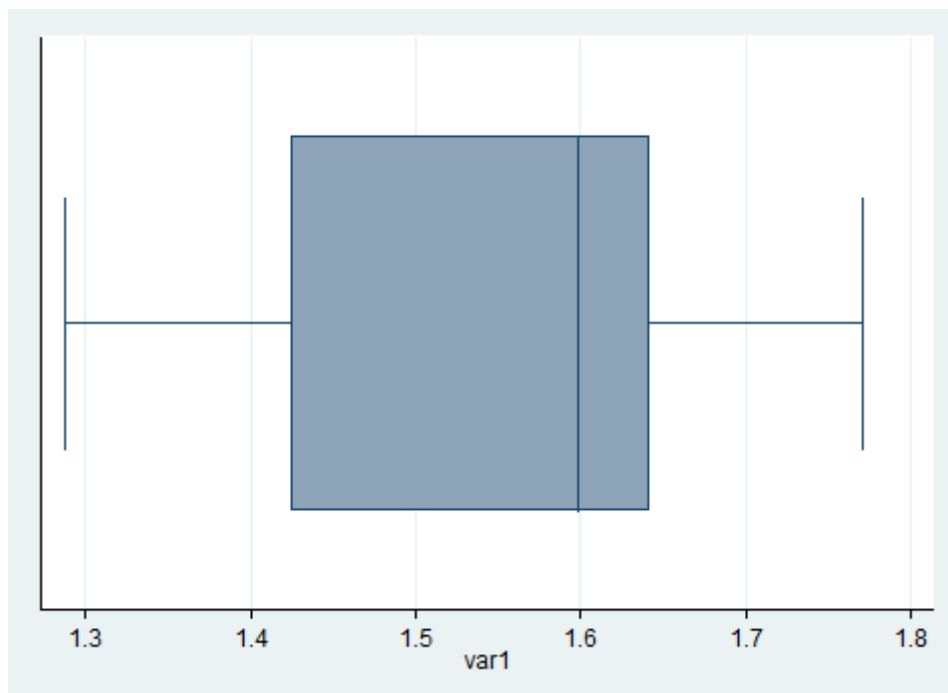


Figura 18 : Diagrama de Caja y Bigotes del ensayo de cizalla para el PE con adhesivo Terostat 9220

Puede observarse todos los indicadores estadísticos son muy favorables, la media y la mediana son valores muy próximos disminuyendo la posibilidad de que existan valores anormales, las medidas de dispersión también indican una afinidad muy fuerte de los

valores y por último las medidas de forma como la curtosis y el coeficiente de asimetría presentan valores cercanos a cero, indicando la proximidad de la forma a la de la distribución Normal.

Los gráficos que se muestran también indican la normalidad de la distribución de los datos. El histograma presenta una forma campaniforme y, aunque el gráfico de caja y bigotes no es del todo simétrico (la mediana está ligeramente desplazada) puede considerarse normal.

Todos los ensayos presentaron rotura cohesiva en el adhesivo siendo ésta la rotura óptima buscada en este trabajo.

Hay que indicar que se advirtió una anomalía en el comportamiento del ensayo. En la mayoría de los casos la máquina de ensayo no llegaba a realizar la rotura completa, indicando la fuerza máxima sin haber finalizado el ensayo. Esto se debe a que el sistema registra la variación de la fuerza y detecta cuando empieza a disminuir parando el ensayo. El adhesivo silano modificado es un tipo de adhesivo elástico y, por lo tanto, al haberse producido una rotura mayoritaria el área de esfuerzo disminuye bruscamente generándose menos tensión, lo que puede ser detectado como una falsa fractura completa. Este comportamiento de la máquina puede deberse a que está pensada para su uso con probetas con un comportamiento más frágil en las que una vez superado la tensión máxima se produce la fractura total con una disminución brusca de tensión.

9.3 Posibles fuentes de error en los ensayos

- El lijado de las probetas de aluminio fue realizado a mano, lo que podría influir a favor de algunas direcciones de tensión.
- La aplicación de los adhesivos también fue realizada a mano. Ambos adhesivos presentan una alta viscosidad por lo que la aplicación en una capa homogénea y de espesor constante era muy difícil. El “untado” del adhesivo se realizó en las mejores condiciones posibles pero pudo generar errores en la medida debido a la generación de burbujas en el interior del adhesivo que debilitan la estructura cohesiva del adhesivo y por lo tanto la adhesión.
- Durante el ensayo a tracción, la velocidad de tracción se realizaba de manera manual y debido al sistema que se accionaba con giros de muñeca no se podía realizar a velocidad constante y continua, ni había manera de medir la misma. Este hecho puede repercutir en la modo de rotura influyendo en la propagación de la fractura.
- En el caso de los ensayos de cizalla y debido a la rusticidad para preparar las probetas es posible que algunas de ellas no tuvieran los ejes longitudinales

perfectamente alineados lo que, a la hora de ensayar, podría generar tensiones de torsión no deseadas debido al realineamiento provocado por las fuerzas de tracción paralelas.

10 Conclusiones

Teniendo en cuenta la introducción teórica con los fundamentos para que se produzca una unión adhesiva eficaz y una vez realizados los diferentes ensayos de tracción y cizalla aplicados a las uniones disimilares de aluminio con el PE y el PP de este estudio pueden deducirse varias conclusiones.

En primer lugar, queda patente la eficacia del tratamiento superficial mediante plasma atmosférico de aire ya que, en este caso, ha potenciado significativamente la adhesión de los diferentes adhesivos con los sustratos, y más en concreto con los polímeros. Teniendo en cuenta estos datos se recomienda el uso de este tratamiento ya que además de sus resultados demostrados conlleva una serie de ventajas frente a otros tratamientos superficiales como son el uso de aire a presión atmosférica (frente a otros tratamientos al vacío o utilizando gases como el argón, ambas situaciones de más difícil acceso), la facilidad tanto de aplicación del tratamiento, gracias a dichas condiciones de trabajo, como de la posibilidad de implementarlo en procesos industriales para tratamiento de piezas en serie o procesos más especiales con una reducida inversión, y la inocuidad del tratamiento ya que el proceso sólo afecta a la capa más superficial de los materiales, en otras ventajas.

En segundo lugar, se concluye que el uso del adhesivo epoxi estructural Adekit H 9940 para las uniones entre aluminio y PE y PP no es recomendable ya que ha presentado resultados poco favorables y con una dispersión de datos poco satisfactoria (más acusada en el caso del PP), aunque el tratamiento con plasma atmosférico haya potenciado dicha unión.

Por último, respecto a las uniones disimilares aluminio/PE utilizando el adhesivo con base de polímero silano modificado Terostat 9220 sí que ha demostrado resultados satisfactorios. Éstos se deben al conjunto de factores favorables como son la eficacia del tratamiento con plasma atmosférico y la excelente capacidad que tienen este tipo de adhesivos para adherirse a todo tipo de sustrato gracias a la química del silicio. Además, en el caso de uso de esta clase de adhesivo en la industria de la automoción es favorable la propiedad elástica de dicho adhesivo ya que las piezas unidas suelen estar sometidas a vibraciones y cargas dinámicas.

11 Bibliografía

1. *Adhesive bonding technology in the automotive industry*. **Fays, Samuel**. 2, 2003, Adhesion and Interface, Vol. 4.
2. *Pegando fuerte*. **Salvador, Federico Carrera**. Junio de 2004, Cevimap, págs. 12-15.
3. *Adhesive technologies for the assembly of hard-to-bond plastics*. **Salerni, Christine**. 4, Jul/Ago de 2003, Adhesives & Sealants Industry, Vol. 10, pág. 34.
4. **Marquínez, Xavier**. Adhesión del polipropileno. 2010.
5. **Maier, Clive y Calafut, Theresa**. *Polypropylene: The Definitive User's Guide and Databook*. s.l. : Plastics Design Library, 1998.
6. **Advanced Materials & Processes (ASM international)**. *Engineered Materials Handbook*. Vol. 2: Engineering Plastics.
7. **American Chemical Society**. The Discovery of Polypropylene and the Development of a New High-Density Polyethylene. [En línea]
8. *"Poly" - The All-Star Plastic*. **Reiche, Bill**. Julio de 1949, Popular Mechanics, págs. 125-128.
9. **Royal Society of Chemistry**. Discovery of polyethylene. [En línea] 2004.
<http://www.rsc.org/Chemsoc/Activities/ChemicalLandmarks/UK/Polyethylene.asp>.
10. **PlasticsEurope. Association of Plastics Manufacturers**. The Plastics Portal. [En línea] 2010.
<http://www.plasticseurope.org/what-is-plastic/types-of-plastics/polyolefins.aspx>.
11. **Budinski, Kenneth G. y Budinski, Michael K**. *Engineering Materials: Properties and Selection*. 9ª. s.l. : Prentice Hall, 2010.
12. **The Aluminum Association**. Why recycle. [En línea] 2008.
<http://www.aluminum.org/Content/NavigationMenu/TheIndustry/Recycling/Whyrecycle/default.htm>.
13. **Rusal**. Al Facts: Main Facts. [En línea]
<http://www.aluminiumleader.com/en/facts/essential/>.
14. **Hempel**. Hempel Epoxi Enciclopedia. [En línea]
[http://www.hempel.dk/Internet/inetincorporatec.nsf/vDOC/1A82A9FDA26A9691C125774500404046/\\$file/Epoxy%20encyclopaedia%20Flip%20page%20version.swf](http://www.hempel.dk/Internet/inetincorporatec.nsf/vDOC/1A82A9FDA26A9691C125774500404046/$file/Epoxy%20encyclopaedia%20Flip%20page%20version.swf).
15. **Adhesive and Sealant Council**. Adhesives.org: Epoxy Adhesives. [En línea]
[http://www.adhesives.org/adhesives-sealants/adhesives-sealants-overview/adhesive-technologies/chemically-curing/two-component-\(2-c\)/epoxy-adhesives](http://www.adhesives.org/adhesives-sealants/adhesives-sealants-overview/adhesive-technologies/chemically-curing/two-component-(2-c)/epoxy-adhesives).
16. **Harper, Charles A**. *Handbook of Plastics Processes*. s.l. : John Wiley & Sons Inc., 2006. pág. 562.

17. *Toughening epoxy adhesives to meet today's challenges*. **Kinloch, A. J.** 6, s.l. : Materials Research Society, 2003, MRS Bulletin, Vol. 28, págs. 445-448.
18. **Axson Technologies**. *Ficha técnica: Adekit 140 / H9940*. 2009.
19. **Meier-Westhues, Ulrich**. *Polyurethanes: Coatings, Adhesives and Sealants*. Hannover : Vincentz Network GmbH & Co., 2007.
20. **Plueddemann, Edwin P.** *Silane Coupling Agents*. s.l. : Plenum Press, 1982.
21. **Dunn, David J.** *Adhesives and Sealants: Technology, Applications And Markets*. s.l. : Rapra Technology Limited, 2003.
22. **Pape, Peter G.** *Adhesion Promoters: Silane Coupling Agents*. [aut. libro] Myer Kutz. *Applied Plastics Engineering Handbook - Processing and Materials*. s.l. : Elsevier, 2011, 29.
23. **Ebnesajjad, Sina**. *Adhesives Technology Handbook*. Segunda. s.l. : William Andrew Inc., 2009.
24. **Conesa Guillén, Josefa**. *Evaluación Mecánica de Uniones Adhesivas de Materiales Compuestos en la Construcción Naval*. s.l. : Univerdidad Politécnica de Cartagena, EUITN, 2003.
25. *Adhesion of Polymers*. **Awaja, Firas, y otros, y otros**. s.l. : Elsevier, 2009, Progress in Polymer Science, Vol. 34, págs. 948-968.
26. **Madrid, Mario**. *Tecnología de la Adhesión*. s.l. : Departamento Técnico de Loctite España.
27. **Kickuth, Rolf**. *Plasma Technology. Process Diversity + Sustainability*. s.l. : Bundesministerium für Bildung Und Forschung - BMBF. Department of Public Relations, 2001.
28. *From ozone generators to flat television screens: history and future potential of dielectric-barrier discharges*. **Kogelschatz, Ulrich, Eliasson, Baldur y Egli, Walter**. 10, s.l. : IUPAC, 1999, Pure and Applied Chemistry, Vol. 71.
29. **Mullen, Leslie**. *Plasma, plasma, everywhere. A new model of the plasmasphere surrounding our world*. [En línea] 1999. http://science.nasa.gov/science-news/science-at-nasa/1999/ast07sep99_1/.
30. **Larner, Mikki y Kaplan, Stephen L.** *The Challenge of Plasma Processing – Its Diversity*. [En línea] 4th State Inc. <http://www.4thstate.com/publications/Challenge%20of%20Plasma%20Proc%2004.pdf>.
31. *The Atmospheric-Pressure Plasma Jet: A Review and Comparison to Other Plasma Sources*. **Schütze, Andreas, y otros, y otros**. 6, IEEE Transactions On Plasma Science : s.n., Diciembre de 1998, Vol. 26.
32. *Dielectric-barrier Discharges: Their History, Discharge Physics, and Industrial Applications*. **Kogelschatz, Ulrich**. Marzo de 2003, Plasma Chemistry and Plasma Processing, Vol. 23.

33. *Adhesion enhancement of polymer surfaces by atmospheric plasma treatment.* **Shenton, M. J., Lovell-Hoare, M. C. y Stevens, G. C.** 18, 2001, Journal of Physics D: Applied Physics, Vol. 34, págs. 2754-2760.
34. *Atmospheric Pressure Plasma Polymerised Primer to Promote Adhesion of Silicones.* **O'Neill, L., y otros, y otros.** s.l. : Taylor & Francis Group, 2008, The Journal of Adhesion, Vol. 84, págs. 562-577.
35. *Development of improved polypropylene adhesive bonding by abrasion and atmospheric plasma surface modifications.* **Encinas, N., Abenojar, J. y M.A.Martínez.** 2012, International Journal of Adhesion & Adhesives, Vol. 33, págs. 1-6.
36. *Low-Temperature Plasma Treatment as an Effective Method for Surface Modification of Polymeric Materials.* **Gil'man, A. B.** 1, 2003, High Energy Chemistry, Vol. 37, págs. 17-23.
37. *Plasma jet treatment of five polymers at atmospheric pressure: surface modifications and the relevance for adhesion.* **Noeske, Michael, y otros, y otros.** 2004, International Journal of Adhesion & Adhesives, Vol. 24, págs. 171-177.